

UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN OPTIQUE, PHOTONIQUE, HYPERFRÉQUENCE

par

FLORENT BOURQUARD

ABLATION LASER FEMTOSECONDE ASSISTÉE D'UNE MISE EN FORME TEMPORELLE POUR LE DÉPÔT DE COUCHES MINCES ET LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES

Soutenue le 6 décembre 2013 devant la commission d'examen :

PHILIPPE DELAPORTE	Rapporteur	Université d'Aix-Marseille
ÉRIC MILLON	Rapporteur	Université d'Orléans
CORINNE CHAMPEAUX	Présidente du jury	Université de Limoges
JEAN-PHILIPPE COLOMBIER	Examineur	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
GERARD O'CONNOR	Examineur	National University of Ireland, Galway
FLORENT PIGEON	Examineur	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
FLORENCE GARRELIE	Directrice de thèse	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
CHRISTOPHE DONNET	Co-directeur de thèse	Université Jean Monnet, Saint-Étienne

UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de :

DOCTEUR EN OPTIQUE, PHOTONIQUE, HYPERFRÉQUENCE

par

FLORENT BOURQUARD

ABLATION LASER FEMTOSECONDE ASSISTÉE D'UNE MISE EN FORME TEMPORELLE POUR LE DÉPÔT DE COUCHES MINCES ET LA SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES

Soutenue le 6 décembre 2013 devant la commission d'examen :

PHILIPPE DELAPORTE	Rapporteur	Université d'Aix-Marseille
ÉRIC MILLON	Rapporteur	Université d'Orléans
CORINNE CHAMPEAUX	Présidente du jury	Université de Limoges
JEAN-PHILIPPE COLOMBIER	Examineur	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
GERARD O'CONNOR	Examineur	National University of Ireland, Galway
FLORENT PIGEON	Examineur	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
FLORENCE GARRELIE	Directrice de thèse	Université Jean Monnet, Saint-Étienne
CHRISTOPHE DONNET	Co-directeur de thèse	Université Jean Monnet, Saint-Étienne

*Voilà des mois et des années que j'essaie d'augmenter la portée de ma bombe
Et je n'me suis pas rendu compte que la seule chose qui compte c'est l'endroit où qu'elle tombe
Y a quelque chose qui cloche là-dedans,
J'y retourne immédiatement*

Boris Vian, la java des bombes atomiques

(Une intéressante et pertinente allégorie du travail de recherche expérimentale)

Remerciements

Le présent manuscrit est le résumé de trois années de thèse. Trois années riches d'expérimentations, d'analyses, d'interprétations, de recherches, de lectures, mais aussi de bien d'autres choses. C'est de ces dernières qu'il sera ici question, de ces autres choses. Car si les pages qui suivent ces remerciements rendent compte, je l'espère, du travail de chercheur que j'ai tenté d'accomplir, elles ne sauraient décrire les liens amicaux et humains qui se sont tissés au cours de ces trois années. Je ne sais pas s'il est possible de réaliser une thèse sans cela, mais ce dont je suis sûr et certain, c'est que cette thèse en particulier n'aurait pas la même valeur si elle n'avait été animée par cette vie sociale que vous, collègues, collaborateurs, amis, proches, avez su créer autour de moi. Trois pages pour cela, cent cinquante pour le reste, c'est indéniablement court. Aussi, j'espère que vous saurez me pardonner si je ne parviens pas à rendre toute l'intensité de ces rapports humains ou que ces remerciements vous semblent brouillons ou désordonnés, sachez que le cœur y est et que je ne vous oublierai pas !

Je tiens tout d'abord à remercier mon jury de thèse. J'ai apprécié la bienveillance et la pertinence des commentaires et des questions de mes rapporteurs, MM. PHILIPPE DELAPORTE et ÉRIC MILLON, au cours de la soutenance bien sûr, mais également dans leurs rapports qui ont pu guider et aiguiller la réalisation de cette présentation finale. J'adresse mes amitiés à Mme CORINNE CHAMPEAUX, présidente du jury, pour ses questions et remarques intéressantes, et pour sa gestion sympathique et souriante des événements, qui a permis de réduire la pression ce jour si particulier de la soutenance. I greatly thank Mr GERARD O'CONNOR, who came from the distant Ireland and reviewed this french written manuscript. Gerard, thank you for the nice comments and interesting questions. De manière générale, je vous remercie tous d'être venu à Saint-Étienne afin de juger mon travail et de l'attention que vous y avez portée.

Je remercie M. FLORENT PIGEON, directeur du laboratoire Hubert Curien, pour avoir alimenté la discussion scientifique au cours de la soutenance, mais également de m'avoir accueilli au laboratoire Hubert Curien et pour ses conseils au cours des réunions de l'équipe PLD. J'adresse mes remerciements à M. JEAN-PHILIPPE COLOMBIER bien au-delà de sa participation au jury, pour m'avoir éclairé tout au long de cette thèse sur les subtilités de l'interaction laser-matière. J'ai réellement mesuré ta disponibilité pour converser de tels sujets, sans pour autant négliger le plaisir de discussions plus informelles que nous avons pu avoir au labo comme autour d'une margarita sur une plage de Cancún ! Je remercie chaleureusement M. CHRISOPHE DONNET, mon co-directeur de thèse, dont j'ai su apprécier les conseils et mesurer le savoir scientifique, notamment durant l'étude des matériaux carbonés. Christophe, au-delà, j'aimerais te remercier de ta chaleur, de ton optimisme et de tes encouragements qui m'ont aidé tout au long de cette thèse. J'ai aussi pu profiter de ton regard parfois plus extérieur sur certains sujets, ce qui m'a permis de prendre le recul nécessaire afin d'améliorer les plans d'ensemble de mon travail, de ce manuscrit et de ma soutenance.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Mme FLORENCE GARRELIE, ma directrice de thèse. Je crois que c'est une vraie chance, pour un chercheur en devenir, que de disposer de l'autonomie, la liberté, que tu m'as permis d'avoir, tout en étant toujours sûr de trouver porte ouverte en cas de difficultés ou simplement pour un conseil. J'ai pu profiter de ta culture scientifique, de tes analyses et interprétations. Sache que je mesure à leur juste valeur tes encouragements et ton optimisme communicatif lors des multiples problèmes techniques qui ont pu survenir au cours de ce travail, ainsi que la confiance que tu m'as accordé et l'objectivité de ton jugement. Enfin, merci de ton aide pour la réalisation du présent document, et de ta relecture précise et exhaustive (je n'ose dire tatillonne!). Et bien entendu, en plus de ton encadrement, j'ai pu apprécier tes qualités humaines autour de quelques verres alsaciens ou italiens, ce qui ne gâte rien!

Je voudrais maintenant remercier tous les chercheurs que j'ai rencontrés et qui ont pu m'aider au cours de ce travail. En premier lieu, je remercie chaleureusement Mme ANNE-SOPHIE LOIR pour son aide précieuse en salle de manip', notamment lors des problèmes de pompage et de l'entretien des enceintes. J'ai également apprécié ton encadrement et tes conseils pour mon monitorat à l'IUT. J'adresse mes amitiés à M. TEDDY TITE, que je remercie de m'avoir aidé pour l'analyse des couches minces de Diamond-like Carbon. Ta bonne humeur et ton sourire nous rapprochent toujours de la Guadeloupe! Je remercie également M. MATTHIEU GUILLERMIN, présent durant mon stage et au début de ma thèse, de m'avoir formé sur la mise en forme temporelle des impulsions laser dans la joie et la bonne humeur. Je remercie M. RAZVAN STOIAN de m'avoir accueilli dans la thématique "interaction laser-matière".

Je tiens à remercier les personnels du laboratoire, ingénieurs d'étude, de recherche et techniciens qui ont aidé à la mise en place de mes manip's et à l'analyse des résultats. Je remercie ainsi M. NICOLAS FAURE, qui m'a initié aux joies (et aux limites!) de l'optique en régime femtoseconde, et dont la bonne humeur et l'humour se sont révélés de vrais atouts face aux caprices des lasers utilisés. Je remercie Mme STÉPHANIE REYNAUD pour son aide dans l'analyse SEM des nanoparticules de nickel. J'ai une pensée nostalgique en pensant à mon stage de master, précédant cette thèse au LaHC, au cours duquel j'ai découvert les bonheurs de l'optique géométrique en compagnie de M. ANTHONY "STARK" CAZIER, toujours disponible et efficace lorsque j'ai pu avoir besoin de quelques outils opto-mécaniques ou de discuter des mérites comparés de l'une ou l'autre famille des sept royaumes de Westeros. Je remercie également M. GÉRARD BERNAUD pour la rapidité et l'efficacité avec laquelle il a réalisé les différentes pièces nécessaires à mes montages optiques. Je remercie Mme COLETTE VEILLAS pour ses conseils en optique, et également pour son aide et les discussions au sujet des TP's d'optique à l'IUT, ainsi que M. JEAN-YVES MICHALON à ce même propos. Je remercie M. FRÉDÉRIC CELLE pour son aide précieuse en électronique, ainsi que ses conseils de lecture.

J'en profite pour remercier toutes les personnes, en plus de mes encadrants déjà cités, qui m'ont permis de découvrir le plaisir de l'enseignement à l'IUT de Saint-Étienne. Je remercie MM. GÉRARD BOISSET et YVES JOURLIN, responsables successifs du département "Mesures Physiques" de leur accueil. Merci à CHRISTOPHE "LA QUENELLE" HUBERT (j'espère sincèrement que ce document sera lu par beaucoup de doctorants ou stagiaires et généralisera cette appellation) de m'avoir permis d'enseigner l'optique géométrique en TD et TP. Je tiens également à remercier M. ALAIN PIOT, toujours disponible et présent pour m'aider au cours des TP's TIM. Enfin, je remercie tous les étudiants, qui dans l'ensemble ont rendu mes cours vivants et riches. C'étaient eux que je craignais le plus, et ils me manquent déjà!

Je remercie mes anciens professeurs de master, croisés à plusieurs reprises au cours de cette thèse, et dont les enseignements ont pu me marquer : MM. AZIZ BOUKENTER, EMMANUEL MARIN, JEAN-PIERRE

MEUNIER, BAPTISTE MOINE. Je tiens à remercier spécialement M. PHILIPPE COLANTONI, superviseur de mon stage de M1 qui a fait balancer mon cœur entre l'optique et la vision un temps, dont j'ai apprécié la sympathie (oh, et c'est lui qui m'a fait découvrir L^AT_EX, et à qui je dois donc la beauté typographique et organisationnelle de ce magnifique document) ainsi que M. HENRI GAGNAIRE, qui m'a très gentiment aidé lors des calculs d'optique géométrique dans le cadre de ce travail, et qui a eu la sympathie de me confier une partie des nombreux ouvrages scientifiques en sa possession lors de son départ du labo. De manière générale, j'adresse mes remerciements à tous les enseignants qui ont cru en moi et m'ont encouragé sur la voie que j'ai suivie jusqu'à présent.

Je souhaite maintenant remercier ceux dont j'ai pu découvrir les qualités humaines hors du cadre de mes recherches ou enseignements. L'équipe du café, dont une bonne partie a déjà été évoquée, se reconnaître bien sûr. Patrick "tout seul", Anne-Laure, Philippe, Patricia, Yaya, Éric, François, Francis, votre bonne humeur et les discussions autour du café matinal vont me manquer, ainsi que les repas de Noël et des vacances d'Été qui resteront gravés dans ma mémoire. Je remercie également MM CHÉRIF SOW et TRIPLE X SEDAO (pardon) d'avoir partagé mon bureau et de m'avoir supporté !

La logique voudrait que je remercie la bière et l'alcool en général d'avoir accompagné nos nuits de débauche et le quizz du mardi soir. Mais ce serait une erreur, car sans tous ces amis avec qui les partager, bière et alcools forts n'auraient point eu le même goût (le logicien en moi se sent obligé de préciser que, à l'inverse, des soirées jus de fruit et monopoly n'auraient pas forcément généré le même enthousiasme que celles où une pinte représentait l'unité fondamentale et indivisible de mesure de la bière). Jean, Xavier, Saïd, Fanny, Céline, Gaël, Juliette, Géraud, Alice, Yannick, merci à vous, doctorants, étudiants, travailleurs ou fonctionnaire (et pan Gaël) d'avoir partagé ces moments avec moi. Valentin, merci pour tout, pour les soirées, l'alcool, le fun, les jeux de rôle (oui, c'est désormais gravé pour l'éternité sur ce document) et désolé que tu défendes encore et toujours les Stark alors qu'il est évident que Jaime et Cersei sont les futurs gagnants du "Game of Throne". Florian, merci pour tout, pour les soirées, l'alcool, le fun, les jeux de rôle (oui, pareil), et pour les pains dans la tronche qu'on a pu se coller à la boxe. J'essaie d'en déterminer le compte exact, et je te souhaite de ne pas être en tête, car je paie toujours mes dettes (Lannister inside).

Je remercie également mes amis de ma ville natale, Mathieu, Pierre, Anne, Sébastien, Cyril, Gaspard, Grégoire, Samuel... pour la bière aussi de manière générale. J'adresse une mention spéciale à Pierre "Pedro", co-correcteur de l'orthographe de ce manuscrit, ami de longue date, j'espère que nos routes se croiseront à nouveau dans le futur, et ce n'est pas uniquement parce que tu vis au soleil !

Je voudrais également remercier ma famille, oncles, tantes, cousins, cousines pour leur soutien, leur gentillesse et leur chaleur. Je remercie ma petite sœur, que je crois avoir préparée à supporter les élèves les plus insupportables lors de nombreuses mises en situation. Merci de ton soutien et de ta gentillesse, et merci d'avoir participé aux corrections de cette thèse. Je remercie mon père, de m'avoir aidé dans mes études, de toujours m'avoir soutenu et encouragé, ainsi que pour avoir relu ces 150 pages afin d'en vérifier la grammaire et l'orthographe sans jamais rechigner ! Merci pour tout Papa. Je remercie ma mère d'avoir toujours été là, pour m'avoir toujours offert le meilleur cadre de vie, les meilleurs encouragements, un soutien inconditionnel, et m'avoir finalement amené là où j'en suis aujourd'hui et fait de moi ce que je suis. De tout cœur, merci Maman ! Merci à vous deux d'avoir organisé mon pot de thèse et d'avoir permis d'aussi bien conclure ma soutenance !

Enfin, à toi, моя маленькая Леночка, спасибо ! Merci d'être telle que tu es, de m'accepter tel que je suis, merci de m'accompagner, de me supporter et de me soutenir. Tu me rends meilleur.

À vous tous, qui m'avez aidé, soutenu, motivé dans les bons comme les mauvais moments, merci encore. Je suis arrivé chez vous en rêvant de devenir chercheur dans le domaine de la physique. Je ne me permettrai pas d'affirmer que je le suis devenu. Mais je sais que j'ai progressé dans ce but, et c'est à vous tous que je dois ces progrès !

MERCI !

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	v
Introduction générale	1
1 Dépôt de couches minces par ablation par laser pulsé en régime femtoseconde	5
1.1 Introduction	5
1.2 Réalisation de couches minces par dépôt par laser pulsé	6
1.2.1 Couches minces de Diamond-Like Carbon	6
1.2.2 Nanoparticules	8
1.3 Influence de la forme temporelle sur les mécanismes d'ablation	11
1.3.1 Absorption de l'énergie optique	11
1.3.2 Phénomènes non thermiques	13
1.3.3 Thermalisation du matériau	13
1.3.4 Relaxation de l'énergie	15
1.3.5 Formation des nanoparticules	19
1.4 Panache d'ablation en régime ultrabref	22
1.4.1 Généralités	22
1.4.2 Influence de la mise en forme temporelle	25
1.4.3 Moyens d'investigation <i>in situ</i> du plasma et des nanoparticules	27
1.4.3.1 Plasma	27
1.4.3.2 Nanoparticules	28
1.4.3.2.1 Analyse non-optique	28
1.4.3.2.2 Analyse optique	29
1.5 Conclusion	32
2 Moyens expérimentaux	33

2.1	Introduction	33
2.2	Laser femtoseconde assisté d'une mise en forme temporelle des impulsions	33
2.2.1	Génération des impulsions femtoseconde	33
2.2.2	Mise en forme temporelle des impulsions	36
2.2.2.1	Doubles impulsions	36
2.2.2.2	Mise en forme temporelle des impulsions laser par synthèse de Fourier	37
2.2.3	Caractérisation de la forme temporelle des impulsions laser	39
2.3	Dispositif de dépôt de couches minces par ablation laser pulsé	41
2.3.1	Chambre d'interaction	42
2.3.2	Mesure de la fluence	43
2.4	Dispositifs d'analyse optique du panache d'ablation laser	45
2.4.1	Analyse quantitative et cinétique de l'émission optique du panache	45
2.4.2	Extinction de la lumière par les nanoparticules	47
2.5	Moyens d'analyse <i>ex situ</i> des échantillons	49
2.6	Conclusion	50
3	Influence d'une mise en forme temporelle des impulsions laser sur les panaches d'ablation de l'aluminium et du bore	53
3.1	Introduction	53
3.2	Étude du panache d'ablation de l'aluminium	54
3.2.1	Étude spatio-temporelle de l'émission optique	54
3.2.2	Étude expérimentale de l'influence de la forme temporelle des impulsions laser	55
3.2.3	Simulations théoriques et discussion	58
3.3	Étude du panache d'ablation du bore	61
3.3.1	Observations expérimentales	61
3.3.1.1	Composante atomisée	61
3.3.1.2	Nanoparticules	63
3.3.2	Discussion	65
3.4	Conclusion	66
4	Influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le panache d'ablation du graphite et la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon	69
4.1	Introduction	69
4.2	Étude préliminaire du panache d'ablation du graphite généré par une irradiation femtoseconde	71
4.2.1	Composition du panache d'ablation	71
4.2.2	Influence de la fluence sur le panache d'ablation laser	73

4.3	Effet de la mise en forme temporelle des impulsions sur l'ablation du graphite	77
4.3.1	Spectres d'émission optique du panache plasma	77
4.3.2	Composition du panache	78
4.3.3	Cinétique du panache	82
4.3.4	Discussion	88
4.3.4.1	Interaction laser-graphite et formation des différentes espèces	88
4.3.4.2	Détente du panache d'ablation	93
4.4	Effet de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'élaboration de couches minces de Diamond-Like Carbon	94
4.4.1	Dépôts de Diamond-Like Carbon	94
4.4.2	Mécanismes de croissance des films	100
4.5	Conclusion	103
5	Caractérisation <i>in situ</i> de la distribution en taille des nanoparticules générées par ablation laser	105
5.1	Introduction	105
5.2	Évaluation théorique du spectre d'extinction optique d'une distribution en taille de nanoparticules métalliques	106
5.2.1	Description du problème	106
5.2.2	Résultats théoriques	109
5.3	Détermination <i>in situ</i> de la distribution en taille de nanoparticules de nickel	112
5.3.1	Émission optique du panache	112
5.3.2	Mesures du spectre d'extinction d'un nuage de nanoparticules	114
5.3.3	Vérification de la validité du processus expérimental par des mesures <i>ex situ</i>	116
5.4	Conclusion	119
	Conclusion générale et perspectives	121
	Table des figures	125
	Liste des tableaux	131
	Bibliographie	133
A	Article paru dans Applied Surface Science	149

Introduction générale

L'interaction laser-matière est aujourd'hui un domaine reconnu et prometteur pour l'élaboration et le traitement de nouveaux matériaux [1]. En particulier, l'amplification optique de la lumière par émission stimulée permet d'atteindre des puissances optiques inégalées. L'effet laser permet ainsi de concentrer sur une cible des énergies lumineuses suffisantes pour vaporiser le matériau. Ce processus s'appelle l'ablation laser. L'absence de contact avec la cible, la versatilité et la précision de cette méthode d'ablation de la matière en font un outil intéressant pour la découpe et le micro-usinage. Un exemple d'application des avantages de ce procédé est l'utilisation de l'ablation laser pour le nettoyage et la conservation d'œuvres d'art [2]. Une autre application de l'ablation est le dépôt par laser pulsé. En plaçant un substrat en vis-à-vis de la cible d'ablation, il est possible de collecter le matériau ablaté. Ce procédé permet la réalisation de couches minces de matériaux variés. L'absence de contact avec la cible, la possibilité d'intervenir dans de nombreux milieux (ultra-vide, atmosphère contrôlée ou non...) et sur virtuellement tout type de matériaux en font un système de dépôt par voie physique très compétitif pour la réalisation de couches minces [3]. Enfin, l'ablation laser est également aujourd'hui une technique essentielle pour l'analyse des matériaux. L'énergie transférée par le laser au matériau ablaté peut engendrer son ionisation, ce qui permet l'analyse par spectrométrie de masse induite par laser (Laser Induced Mass Spectrometry LI-MS) [4]. La composition d'un matériau peut également être évaluée à partir de l'analyse par spectroscopie optique d'émission des espèces ablatées (Laser Induced Breakdown Spectroscopy LIBS) via les désexcitations radiatives des différents composants du panache d'ablation [5]. Cette technique est notamment utilisée par le robot Curiosity pour l'analyse de la composition du sol martien.

L'ablation laser bénéficie de manière générale des améliorations régulières dans le domaine laser. Cela inclut entre autres la création d'impulsions ultrabrèves ($\Delta t < 100$ fs) par auto-blocage de mode [6] et l'augmentation de leur énergie jusqu'à quelques millijoules par la méthode d'amplification à dérive de puissance [7]. L'interaction laser femtoseconde-matière présente de nombreux avantages comparativement à des durées d'interaction plus longues. Pour le micro-usinage, l'ablation femtoseconde produit des structures géométriques nettes, avec des zones thermiquement affectées bien plus limitées spatialement qu'avec des impulsions nanoseconde [8]. Dans le domaine du dépôt par laser pulsé, l'interaction femtoseconde permet le dépôt de nouveaux types de couches minces, constituées par exemple de quasi-cristaux [9]. Les couches minces d'oxydes [10] ou de nitrures [11] générées par cette méthode présentent également des propriétés intéressantes par rapport à leurs équivalents réalisés par ablation laser nanoseconde. Dans le cas des métaux, l'ablation laser femtoseconde génère naturellement des nanoparticules, même lorsqu'elle est effectuée sous vide [12]. Parmi les nombreux types de couches minces réalisables, on compte également des couches de Diamond-Like Carbon (DLC) [13–15]. Les Diamond-Like Carbon englobent une vaste gamme de matériaux carbonés dont l'intérêt vient de leurs propriétés optiques, tribologiques, mécaniques, chimiques et thermoélectriques [16].

Parmi les nombreuses méthodes de dépôt par voie physique de Diamond-Like Carbon [17], le dépôt par laser femtoseconde a démontré un réel intérêt. En effet, les propriétés mécaniques et tribologiques des couches ainsi réalisées en font des revêtements intéressants pour les prothèses biologiques [18, 19], et leurs propriétés électriques et thermiques ont des applications potentielles dans le domaine des capteurs thermiques et de la microcalorimétrie [20, 21]. Dans le cas de l'analyse par spectroscopie optique d'émission du panache d'ablation laser, l'utilisation de lasers femtoseconde peut réduire l'émission optique de fond continu du plasma, améliorant ainsi le ratio signal sur bruit pour les applications de LIBS [22].

De manière générale, les avantages liés à l'utilisation de lasers femtoseconde proviennent des processus élémentaires mis en jeu par ce type d'interaction. Cette échelle de temps est inférieure aux durées caractéristiques usuelles de dilatation thermodynamique, de diffusion thermique et de couplage électron-phonon. Les électrons absorbent ainsi l'essentiel de l'énergie optique et sont découplés du réseau cristallin [23]. L'interaction induit alors le chauffage isochore du matériau jusqu'à de très hautes températures [24]. Le confinement de l'énergie thermique, et les fortes pressions qui en résultent, sont responsables d'une ablation mécanique de la matière qui améliore la qualité des micro-usinages [25]. La détente adiabatique de la matière entraîne la génération des nanoparticules dans le cas de l'ablation des métaux [26]. Généralement, le panache d'ablation généré par ablation femtoseconde a des propriétés cinétiques et une composition différentes des panaches d'ablation générés par d'autres méthodes de dépôt [27], ce qui peut modifier la structure et les contraintes des couches minces réalisées par dépôt par laser pulsé. Cela est notamment vrai dans le cas des Diamond-Like Carbon [28], dont la structure des couches minces est extrêmement dépendante de l'énergie cinétique des espèces du panache d'ablation [17].

Il apparaît ainsi que l'étude du panache de matière en expansion généré par ablation laser femtoseconde est essentielle à la compréhension des processus de dépôt. De plus, dans le cas de l'ablation femtoseconde, la détente du panache ne dépend que de l'état de la matière à la fin de l'irradiation laser. L'étude de cette détente est donc également un moyen de remonter aux processus élémentaires mis en jeu par l'interaction [29, 30]. De nombreux modèles théoriques ont été développés permettant de faire le lien entre l'expansion du panache et la physique fondamentale de l'irradiation [31–33]. Au-delà de ses applications pratiques, l'ablation femtoseconde est ainsi un moyen d'investigation de l'interaction de la lumière avec la matière.

Différents paramètres permettent de définir les impulsions laser ultrabrèves : énergie, longueur d'onde, forme temporelle... Ils permettent d'agir sur les processus fondamentaux mis en jeu par l'interaction et donc sur les différents produits d'ablation. Parmi ces paramètres, la forme temporelle des impulsions est l'un des plus versatiles. La maîtrise précise de la répartition temporelle de l'énergie du laser repose sur des technologies récentes [34] en plein développement. Ce paramètre permet de contrôler finement l'absorption de l'énergie optique au sein du matériau [35, 36]. L'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions modifie la composition du panache d'ablation laser [37, 38]. Des algorithmes informatiques autorisant le design de formes temporelles complexes permettent l'optimisation de certains paramètres de l'interaction, ce qui donne accès au contrôle de la composition des produits d'ablation [39, 40].

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte. L'objectif est d'exploiter la mise en forme temporelle des impulsions laser afin de contrôler les propriétés du panache d'ablation laser pour différents matériaux. Ce procédé doit permettre de mieux comprendre l'interaction laser-matière et d'optimiser la génération de couches minces et de nanoparticules par ablation laser. Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire

Hubert Curien (Unité Mixte de Recherche CNRS 5516) de l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne (Pôle de Recherche et d'Enseignement Supérieur de l'Université de Lyon). Il a été mené dans le cadre du projet CIBLE 2011-2013 financé par la Région Rhône-Alpes « AdaFemtoPLD » : « Tailoring the properties of films elaborated by PLD through adaptive optimization of femtosecond laser ». Ce projet est une collaboration entre le Laboratoire Hubert Curien, le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'École Centrale Lyon et l'Institut Néel à Grenoble. Il s'agit de tirer avantage de l'expertise du laboratoire Hubert Curien dans certains des différents domaines évoqués, notamment un modèle hydrodynamique permettant de simuler l'interaction d'une impulsion mise en forme temporellement avec la matière [33, 35, 36, 41]. Un ensemble de dispositifs expérimentaux permet la mise en forme temporelle des impulsions laser et la caractérisation de l'interaction par spectroscopie optique d'émission [39, 40, 42, 43]. Enfin, l'équipe au sein de laquelle ce travail a été réalisé a également une grande expérience sur le dépôt par laser femtoseconde de couches minces de Diamond-Like Carbon et leur caractérisation [15, 18–21, 28, 44, 45].

Dans un premier temps, il est question d'évaluer les possibilités de contrôle de la composition et de la cinétique du panache d'ablation généré par laser femtoseconde. Pour cela, un système de spectroscopie optique d'émission résolu en temps et en espace a été conçu et mis en place. L'étude porte sur l'ablation de plusieurs matériaux : l'aluminium, le bore et le graphite. L'étude de l'aluminium et du bore permet de comparer les résultats à des simulations numériques mises au point au laboratoire pour l'interaction laser-matière avec des métaux. Il s'agit également d'observer l'effet de la mise en forme temporelle sur la quantité de nanoparticules produites par ablation. L'étude du panache d'ablation du graphite répond à deux exigences. Du point de vue de l'interaction pure, l'objectif est de comprendre les processus mis en jeu lors de l'ablation du graphite par des impulsions ultrabrèves temporellement mises en forme. Le graphite est un matériau à la structure cristalline particulière qui se distingue des métaux en de nombreux points. Du point de vue applicatif, cette étude est faite en vue du dépôt de couches minces de Diamond-Like Carbon. En particulier, il s'avère intéressant d'observer comment la mise en forme temporelle des impulsions laser peut permettre de modifier certaines propriétés des couches déposées, en changeant la composition et la cinétique du panache d'ablation laser.

Dans un second temps, il s'agit de réaliser une caractérisation *in situ* de la taille des nanoparticules du panache d'ablation laser. Une telle caractérisation est en effet un outil essentiel pour permettre l'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser à des fins de contrôle de la distribution en taille des dépôts de nanoparticules. L'utilisation d'algorithmes informatiques pour l'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser est conditionnée à l'existence d'une méthode de diagnostic rapide des paramètres à optimiser. La solution proposée dans ce travail repose sur la conception d'un système de spectroscopie d'extinction du panache d'ablation laser.

Ce manuscrit de thèse décrit l'ensemble des travaux réalisés. Il se compose de cinq chapitres. Dans le **chapitre 1** est effectuée une étude bibliographique de la réalisation de couches minces par ablation par laser pulsé en régime femtoseconde. Cela passe par une description des couches de Diamond-Like Carbon et des nanoparticules métalliques. L'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le processus d'ablation laser est explicitée. La formation du panache d'ablation est décrite ainsi que les différentes méthodes de diagnostic *in situ* des produits d'ablation. Dans le **chapitre 2**, les différents dispositifs expérimentaux utilisés sont présentés. Cela inclut la génération et la caractérisation d'impulsions ultrabrèves mises en forme temporellement, la caractérisation du panache d'ablation par spectroscopie d'émission et d'extinction et enfin les différents appareils d'analyse *ex situ* des dépôts élaborés par ablation par laser pulsé. Le

chapitre 3 rend compte de l'étude des panaches d'ablation de l'aluminium et du bore. L'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur la composition et la cinétique de ces panaches d'ablation est étudiée. Des simulations numériques de l'interaction de doubles impulsions laser sur l'aluminium permettent d'expliquer les résultats expérimentaux. Le **chapitre 4** décrit l'étude du panache d'ablation laser du graphite et la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon. Il y est étudié la possibilité d'employer la mise en forme temporelle des impulsions laser afin de contrôler la composition et la cinétique du panache d'ablation du graphite. Des couches minces réalisées par dépôt par laser pulsé assisté d'une mise en forme temporelle des impulsions laser sont analysées par spectroscopie Raman et microscopie électronique. Les propriétés du panache d'ablation et celles des couches minces sont corrélées au travers des théories décrivant l'interaction laser-matière et la formation des couches minces de Diamond-Like Carbon par dépôt physique. Enfin, le **chapitre 5** décrit l'analyse *in situ* des nanoparticules métalliques du panache généré par ablation laser femtoseconde. Les sections efficaces d'extinction théoriques d'une distribution en taille polydispersée de nanoparticules sont détaillées. La mesure expérimentale du spectre d'extinction des nanoparticules du panache est ensuite présentée, afin de valider cette technique de mesure *in situ* de la taille des nanoparticules dans le panache d'ablation laser.

Chapitre 1

Dépôt de couches minces par ablation par laser pulsé en régime femtoseconde

1.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de donner un aperçu de la littérature concernant l'ablation laser en régime femtoseconde pour le dépôt de couches minces, et d'exprimer l'impact de la mise en forme temporelle des impulsions sur ce processus. La particularité de ce régime réside dans la proximité entre la durée d'irradiation et diverses durées caractéristiques spécifiques du matériau, en particulier les constantes de couplage électron-phonon et les temps de relaxation de l'énergie thermique. Changer la répartition temporelle de l'énergie du laser permet ainsi de jouer avec ces différents temps caractéristiques.

Les couches minces obtenues par l'utilisation d'un laser femtoseconde présentent des caractéristiques bien différentes de celles obtenues lors de l'utilisation de temps d'interaction plus longs, et ce pour de nombreux matériaux. Les couches minces de Diamond-Like Carbon représentent ainsi un cas typique pour lequel l'utilisation d'un laser femtoseconde modifie grandement les propriétés des dépôts. Ce régime favorise en outre la génération de nanoparticules plus difficiles voire impossibles à obtenir pour d'autres durées d'impulsion. La mise en forme temporelle des impulsions apparaît alors comme un moyen d'optimiser les couches. Les particularités de l'interaction sur des échelles de temps sub-picoseconde apparaissent dès l'observation du panache d'ablation laser qui présente des caractéristiques propres, tant du point de vue des dynamiques d'expansion que des espèces présentes. Le panache contient plusieurs composantes séparées : plasma, nanoparticules et microparticules. L'observation de celles-ci permet de remonter aux mécanismes élémentaires d'ablation de la matière pour une irradiation femtoseconde. Il s'agit alors de comprendre les différents chemins thermodynamiques que peut emprunter le matériau selon l'intensité et la durée de l'irradiation. Habituellement, l'interaction induit un découplage des ions et des électrons du réseau cristallin, le couplage électron-phonon induisant ensuite un chauffage isochore de la matière. La relaxation a alors lieu sans apport d'énergie, et ne dépend que de la température atteinte à la fin du chauffage et des propriétés du matériau. Selon les différents domaines de phase atteints par le matériau, la relaxation va générer les différentes composantes observées dans le plasma.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps les divers types de couches minces obtenues par ablation laser femtoseconde, notamment les Diamond-Like Carbon et les dépôts de nanoparti-

cules. Il s'agira ensuite d'étudier les propriétés du panache d'ablation généré par des impulsions femtoseconde, et les moyens expérimentaux utilisés dans la littérature pour réaliser ce type d'étude. Enfin, cela nous mènera à tenter de comprendre les mécanismes de formation du panache d'ablation et l'effet d'une mise en forme temporelle des impulsions laser sur les processus invoqués.

1.2 Réalisation de couches minces par dépôt par laser pulsé

Le dépôt par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une méthode classique de réalisation de couches minces [3] destinées à de nombreuses applications. Depuis une quinzaine d'années, les lasers femtoseconde ont permis d'élargir l'éventail de propriétés des couches réalisées [1]. Les différences entre les couches produites avec des lasers de durée d'impulsion plus grande (nanoseconde et plus) sont le reflet de mécanismes d'ablation très différents [10, 11]. De plus, le contrôle de la forme temporelle des impulsions laser utilisées devient aujourd'hui un moyen intéressant pour l'optimisation des propriétés des couches [9, 46].

La technique de dépôt par PLD est une méthode de dépôt physique. Elle consiste d'abord en la focalisation d'un laser pulsé sur une cible du matériau à ablater. La matière ainsi pulvérisée se dépose ensuite sur un substrat positionné en vis-à-vis. De nombreux paramètres peuvent modifier le procédé : température du substrat, assistance plasma, pression environnante (sous vide ou pression partielle), condition de focalisation du laser etc.

Nous nous proposons ici d'étudier deux familles de dépôts obtenus par ablation laser femtoseconde, pour lesquelles nous serons attentifs à l'intérêt du régime femtoseconde et à l'influence de la forme temporelle des impulsions. Dans un premier temps nous nous focaliserons sur les familles de couches carbonées (Diamond-Like Carbon, DLC), une classe de couches minces aux propriétés optiques, électriques et mécaniques très intéressantes pour de nombreuses applications. Dans un second temps, nous aborderons les dépôts de nanoparticules, pour lesquels l'ablation laser femtoseconde est un des moyens de production les plus simples.

1.2.1 Couches minces de Diamond-Like Carbon

Le carbone cristallise à l'état naturel sous deux formes allotropiques principales : le graphite et le diamant. Le graphite est un conducteur électrique de faible dureté, alors que le diamant est un isolant extrêmement rigide. Comprendre la différence entre ces deux formes impose de se pencher sur la structure électronique de l'élément carbone. Celui-ci possède quatre électrons sur sa couche externe, et forme des liaisons de type σ ou π suivant trois hybridations potentielles : sp^1 , sp^2 et sp^3 .

Dans la configuration sp^3 , les quatre électrons de la couche externe forment chacun une liaison covalente avec un atome voisin. Les atomes de carbone qui constituent le diamant se trouvent dans cette configuration, et forment un réseau tétraédrique. Cela aboutit à un matériau très dur, à forte bande interdite (5.5 eV), mais doté d'une bonne conductivité thermique. Il est à noter que le diamant est métastable à température et pression ambiantes.

Dans la configuration sp^2 , trois des électrons de valence forment une liaison covalente avec leurs voisins dans le même plan géométrique, et le quatrième forme une liaison π faible perpendiculaire au trois autres. Les trois liaisons covalentes donnent naissance à un feuillet en « nid d'abeille », que l'on nomme

graphène lorsqu'il n'est pas empilé sur d'autres feuillets. La quatrième liaison assure la cohésion entre les différents feuillets qui constituent le graphite. Sa faiblesse induit la possibilité pour les feuillets de « glisser » les uns sur les autres, permettant une certaine friabilité du matériau, et sa conduction électrique.

Les Diamond-Like Carbon peuvent se définir comme une forme amorphe du carbone dans laquelle on observe essentiellement des hybridations sp^3 et sp^2 . Les différents types de DLC peuvent être classés en fonction de la quantité de l'une ou l'autre hybridation et de leurs concentrations en hydrogène. Le diagramme de phase de ce matériau, proposé par ROBERTSON [17], est présenté sur la figure 1.1.

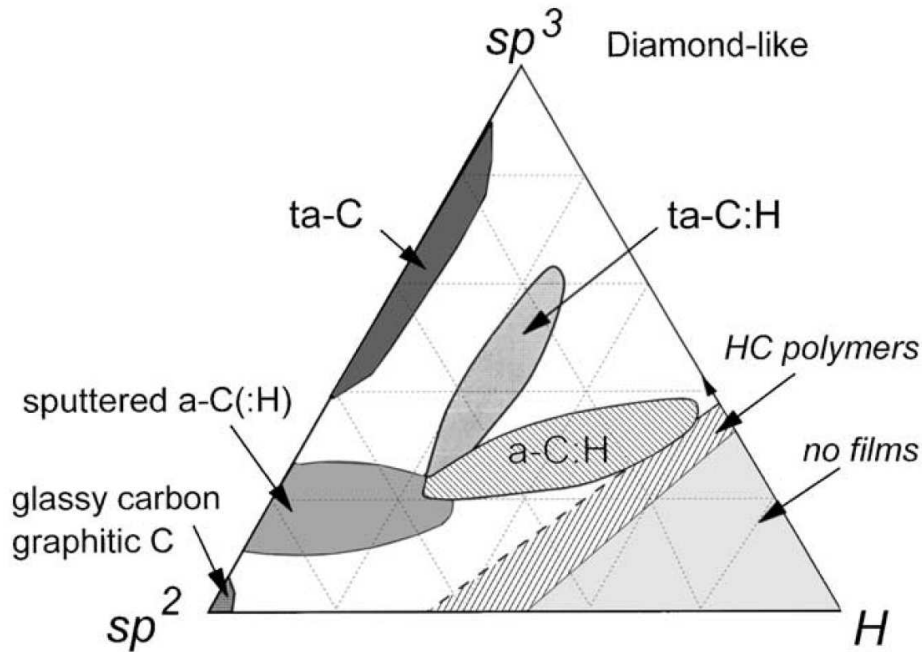


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase ternaire du système amorphe carbone-hydrogène issu de [17].

Les ta-C ou tetrahedral amorphous carbon contiennent les taux d'hybridations sp^3 les plus élevés et conservent une structure tétraédrique (comme le diamant) relativement bien ordonnée, qu'ils soient hydrogénés (ta-C:H) ou non (ta-C). Lorsque le taux de sp^3 diminue fortement, l'ordre disparaît et la structure devient nettement plus amorphe et il est possible d'obtenir des a-C ou amorphous carbon. Enfin, les carbones vitreux (glassy carbon) s'obtiennent pour des taux d'hybridations sp^3 très faibles, le composé ayant une structure plus proche du graphite. Enfin, les composés ne sont pas nécessairement restreints à l'ajout d'hydrogène, et différents dopants peuvent être utilisés, comme le bore [21] ou l'azote [47, 48].

La mesure du taux d'hybridation sp^3/sp^2 reste aujourd'hui controversée et nécessite généralement l'utilisation de plusieurs méthodes de mesure conjointes. La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) habituellement efficace pour discriminer les différents types de liaisons atomiques se révèle assez limitée dans le cas des DLC [47]. Les techniques de spectroscopies XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) [15, 19, 44] ou EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) [13, 21, 49] sont aujourd'hui plus couramment utilisées pour ce genre d'étude. Les DLC possèdent également un indice de réfraction optique et un gap liés à leur structure hybride entre carbone et diamant, qui peuvent être mesurés par ellipsométrie [13, 50–52] et compléter les mesures précédentes. La résistivité des films augmente également avec leur quantité d'hybridation sp^3 , qui peut alors être estimée par des mesures de conductivité [21, 45].

Le taux sp^3/sp^2 n'est cependant pas suffisant pour caractériser les DLC. En effet, les propriétés du matériau peuvent varier fortement selon son homogénéité. Les hybridations sp^2 peuvent en effet se présenter sous forme de cycles ou de chaînes, ou être isolées dans le matériau. Une analyse fine par spectroscopie Raman multilongueur d'onde [47, 53, 54] permet d'isoler une réponse propre à chaque configuration.

Le dépôt de couches minces de DLC par laser pulsé nanoseconde fait apparaître une très forte dépendance des taux d'hybridation obtenus à l'énergie du plasma d'ablation. MERKULOV *et al.* [52] ont en effet montré que la fraction maximale d'hybridations sp^3 est obtenue lorsque l'énergie des ions du plasma atteint environ 100 eV. L'utilisation de laser femtoseconde rend difficile une maîtrise aussi précise de l'énergie cinétique des ions, notamment en raison des fortes différences entre le panache d'ablation nanoseconde et le panache d'ablation femtoseconde [55] qui seront décrites dans le paragraphe 1.4 (page 22).

Les DLC produits par PLD femtoseconde ont des taux sp^3/sp^2 variant de 40 à 75% [13, 14, 19, 56] lorsque ceux réalisés par PLD nanoseconde atteignent 80 %. Les intérêts des DLC femtoseconde se trouvent ailleurs que dans l'optimisation de l'hybridation sp^3 .

- L'ablation du carbone par des lasers femtoseconde produit nettement moins de nanoparticules que d'autres matériaux. Les microparticules observées (escarbilles) sont essentiellement issues du processus de spallation que nous aborderons dans le paragraphe 1.3 (page 11). Cela est d'autant plus vrai que les DLC obtenus par PLD femtoseconde présentent des qualités de surface meilleures que ceux obtenus par PLD nanoseconde [13, 15, 57], avec des dépôts plus homogènes.
- Les contraintes compressives sont également moins élevées dans les couches réalisées par PLD femtoseconde, ce qui permet des épaisseurs de dépôt plus importantes tout en conservant une bonne adhésion [15, 19]. Les propriétés tribologiques restent également intéressantes avec de faibles coefficients de frottement [19].
- Le dopage lors de la PLD femtoseconde produit des couches très différentes du dopage lors de la PLD nanoseconde. Ainsi, dans le cas du dopage au bore, l'utilisation de laser nanoseconde permet de dissoudre le dopant au sein du matériau (dopage atomique). Dans le cas de l'utilisation d'un laser femtoseconde, le bore s'intègre sous forme de nanoparticules au sein d'une matrice de DLC. Les propriétés électriques et thermiques des couches ainsi obtenues sont différentes et intéressantes pour l'obtention de capteurs thermométriques ou calorimétriques [21].

Peu d'expériences ont aujourd'hui été réalisées pour le dépôt de DLC avec mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde. Il est possible de citer JEGENYES *et al.* [51] pour la réalisation de couches de DLC avec des doubles impulsions et deux lasers femtoseconde différents (longueur d'onde et durée d'impulsion). Les résultats restent toutefois ambigus et n'apportent pas de réponses concrètes quant à l'effet exacte de la durée d'interaction sur le taux sp^3 . L'expérience montre ainsi un effet des doubles impulsions très différent selon la durée de l'impulsion (180 fs contre 500 fs) et la longueur d'onde (800 nm contre 248 nm). Le taux sp^3/sp^2 décroît avec le délai entre les impulsions pour un laser de durée d'impulsion 180 fs et de longueur d'onde 800 nm. Lors de l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion 500 fs et de longueur d'onde 248 nm, le taux reste stable.

1.2.2 Nanoparticules

Les nanoparticules ont historiquement été observées *post mortem*, via l'étude des dépôts obtenus par ablation. Étant donnée la taille de ces objets, l'étude ne peut se faire de manière optique, et il est

régulièrement fait appel à des méthodes de microscopie électronique à balayage (SEM) ou en transmission (TEM), ou de microscopie à force atomique (AFM).

Le dépôt par laser pulsé en régime femtoseconde est aujourd'hui une méthode reconnue de génération de nanoparticules [12]. L'ablation produit en effet des nanoparticules pour des matériaux métalliques [26, 58–61] (Au, Cu, Al, Ni, Ag, etc.) et semi-conducteurs [62–64] (Si). Elles comptent également parmi les origines possibles de la structure granulaire de couches de matériaux de gaps plus importants [9, 46].

Les nanoparticules formées dépendent nettement plus des paramètres laser employés que du substrat employé [61], leur impact sur le substrat entraînant essentiellement un passage d'une forme sphérique à une forme ellipsoïdale.

La plupart des travaux attestent d'une formation préférentielle des nanoparticules à des fluences proches du seuil d'ablation [58, 61]. Des expériences ont cependant montré également la possibilité d'obtenir des nanoparticules pour des fluences très importantes (1000 fois le seuil d'ablation) [65]. Quoi qu'il en soit, les faibles fluences produisent généralement le meilleur rendement entre la quantité de matière ablatée et la quantité de matière déposée sous forme de nanoparticules.

La distribution en taille des nanoparticules fait également l'objet de nombreuses recherches. AMORUSO *et al.* ont observé des distributions log-normales pour de nombreux matériaux métalliques ou semi-conducteurs [12, 59, 64]. Ces distributions apparaissent pour diverses fluences, longueurs d'onde, et durées d'impulsion laser, comme l'illustre la figure 1.2 issue de [64]. De plus, si ces paramètres peuvent modifier le diamètre moyen des nanoparticules, ces travaux ne font pas apparaître de lien évident entre la durée d'impulsion et la taille des nanoparticules obtenues, du moins dans le domaine subpicoseconde. Dans le cas de matériaux isolants [46], l'utilisation d'impulsions multiples permet également de modifier les distributions log-normales obtenues.

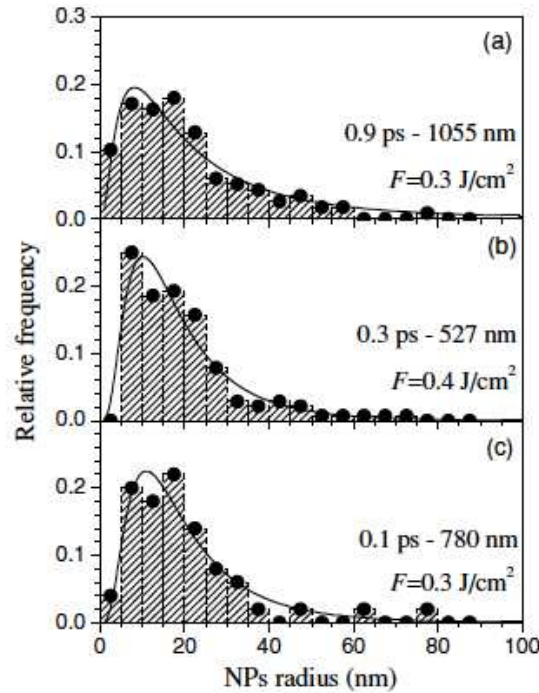


FIGURE 1.2 – Distributions en taille des nanoparticules de nickel obtenues avec 3 lasers différents d'après [64].

Dans le cas des très haute fluences, CHAKRAVARTY *et al.* [65] ont observé des distributions plus fines et une relative augmentation du diamètre moyen des nanoparticules obtenues avec la durée d'impulsion.

Cependant, d'autres types de distribution ont également été observés dans le cadre de l'ablation femtoseconde. Ainsi plusieurs travaux mettent en évidence la coexistence de deux distributions distinctes de nanoparticules [39, 58]. Celles-ci apparaissent sur la figure 1.3 issue de [58]. Ces distributions peuvent se répartir selon des lois $N(r) = r^{-\alpha}$ où r est le rayon de la particule et α un nombre positif. Deux coefficients caractérisent deux populations qui diffèrent par la taille de leurs particules. Si la population de petites particules présente peu d'écart à la régression, celle des particules plus grosses présente une dispersion plus importante. Il est également à noter que l'augmentation de la fluence affecte différemment les deux distributions. Ces deux populations sont supposées être issues de deux mécanismes d'éjection distincts qui seront décrits plus avant dans la section 1.3 (page 11).

GUILLERMIN *et al.* [39] ont obtenu de telles distributions en utilisant des impulsions laser aux profils temporels très variés (impulsion femtoseconde, picoseconde, double impulsion et impulsion optimisée par un algorithme génétique pour maximiser l'ionisation du plasma d'ablation). Si la modification de la répartition temporelle de l'énergie laser réduit nettement la quantité de nanoparticules produites, les distributions en taille y semblent peu sensibles.

Il s'agit désormais d'expliquer l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde sur les couches minces et les dépôts de nanoparticules réalisés par PLD. Pour cela, il est intéressant de comprendre les différents processus mis en jeu lors de l'irradiation d'un matériau par des impulsions ultrabrèves. En particulier, ces processus sont affectés par la modification de la distribution temporelle de l'énergie laser, ce qui affecte la nature et la quantité des produits d'ablation.

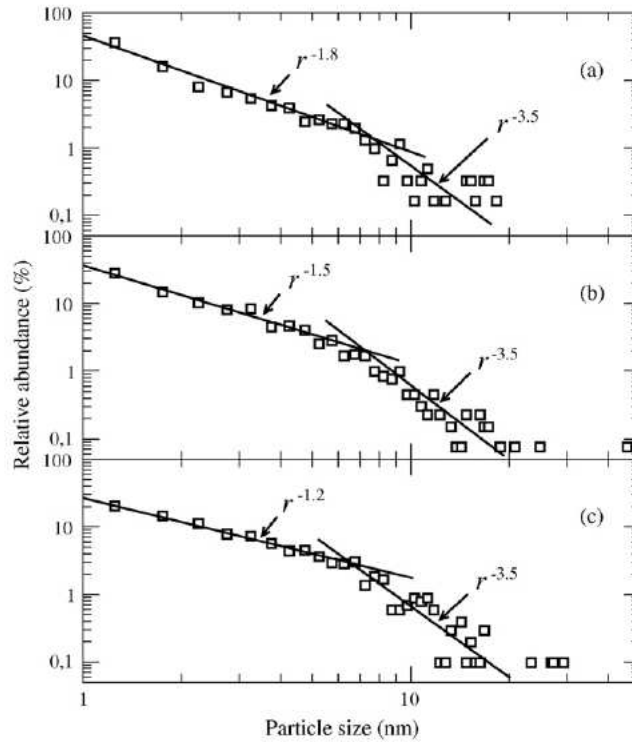


FIGURE 1.3 – Distributions en taille des nanoparticules de cuivre obtenues avec des fluences laser de (a) 0.8 J/cm^2 , (b) 2.0 J/cm^2 et (c) 4.0 J/cm^2 (durée d'impulsion 100 fs, longueur d'onde 800 nm). D'après [58].

1.3 Influence de la forme temporelle sur les mécanismes d'ablation

L'étude de l'ablation en régime ultrabref met en concurrence de nombreuses durées caractéristiques des matériaux avec la durée d'irradiation. La répartition temporelle de l'énergie laser est alors une donnée capitale pour la compréhension de l'interaction laser matière aux échelles de temps picoseconde et subpicoseconde. La modification de cette répartition permet, en sondant les constantes de temps du matériau, de privilégier certains mécanismes d'ablation aux dépens d'autres.

Il existe actuellement divers moyens de changer la répartition temporelle de l'énergie laser. Il est possible de modifier purement et simplement la durée d'impulsion du laser utilisé [9, 25, 66, 67]. Il est aussi possible d'utiliser des impulsions doubles avec des délais variables [37, 38, 68].

Enfin, les procédés de mise en forme temporelle permettent de découper la forme temporelle des impulsions « à volonté » [39, 40, 42, 43, 46]. Ce procédé est évidemment très prometteur dans la mesure où il permet un contrôle très fin des mécanismes d'ablation.

Nous nous proposons ici de rappeler les processus de base invoqués lors de l'ablation laser en régime ultrabref, de l'absorption de l'énergie jusqu'à la formation des nanoparticules. Une attention particulière sera portée à décrire, lorsqu'elle intervient, l'importance de la répartition temporelle de l'énergie sur les mécanismes présentés.

1.3.1 Absorption de l'énergie optique

L'interaction de la lumière avec un solide repose sur différents modes de couplage entre les photons incidents et les particules composant le solide. Ainsi, il est possible d'obtenir des excitations électroniques (intra ou inter-bandes, excitons, plasmons...) ou des phénomènes de couplages avec le réseau atomique sous forme de phonons ou de polaritons. Dans le cadre des régimes ultrabrefs, les temps d'interaction entrent en concurrence avec les durées caractéristiques de ces différents couplages. Eu égard à la différence de masse entre les ions et les électrons du réseau, ces derniers seront majoritairement mobilisés durant l'interaction, au travers du couplage électron-photon.

Il en découle que l'interaction dépendra majoritairement de la structure électronique du matériau irradié. De manière élémentaire, celle-ci s'organise en couches caractérisées par l'énergie de liaison entre les électrons et les noyaux. Ainsi les électrons de cœur sont caractérisés par des énergies de plusieurs centaines d'eV, et ne peuvent être mobilisés que par des photons de très haute énergie, typiquement des rayons X. Dans le cadre de notre étude, nous considérons essentiellement des lasers dans les domaines proche UV, visible, et proche infrarouge du spectre lumineux, ce qui limite généralement l'accès aux électrons de la bande de valence, dont l'énergie de liaison est de l'ordre de quelques eV dans la plupart des cas, ce qui les rend mobilisables par les lasers ultrabrefs usuels.

L'étude des matériaux cristallins ramène le problème à 3 cas distincts, selon la structure de bandes du matériau étudié, qui représentent les états possibles des électrons dans le matériau. Ainsi, la bande de valence est la dernière bande totalement occupée par des électrons d'un matériau, et la dernière bande abritant un état disponible est la bande de conduction du matériau. Selon le remplissage de chacune d'entre elles et leur écart énergétique (bande interdite ou gap), nous pouvons distinguer trois types de matériau : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

Les conducteurs métalliques ont leur bande de conduction partiellement occupée à température ambiante. Les électrons délocalisés qui la composent sont donc susceptibles d'interagir avec les photons, transforment l'énergie lumineuse en énergie cinétique, ce qui se traduit par une augmentation de la température électronique [23]. Cette énergie peut se dissiper par photo-émission ou par couplage électron-phonon. Les semi-conducteurs ont leur bande de conduction vide, mais une bande interdite d'énergie inférieure à celle des photons. Il se produit alors un phénomène de photo-ionisation, qui permet à ces électrons de rejoindre la bande de conduction. Si l'énergie du faisceau est suffisante, un semi-conducteur peut ainsi atteindre un état quasi-métallique [69], et réagir au reste de l'impulsion laser de manière similaire aux conducteurs métalliques.

L'absorption de l'énergie par les électrons de la bande de conduction est toutefois limitée par la conservation du moment cinétique. La modification de l'impulsion de l'électron nécessite ainsi un partenaire de collision, qui dans le réseau ionique sera généralement un phonon (il peut également s'agir d'un électron [70]). L'absorption de l'énergie électromagnétique est donc ici limitée essentiellement par la densité d'électrons libres n_e et par la probabilité d'interaction électron-phonon. Le phénomène d'absorption d'un ou plusieurs photons lors d'une collision électron-phonon est le bremsstrahlung inverse (le bremsstrahlung qualifiant l'émission d'un ou plusieurs photons), auquel on associe une section efficace σ_{BI} . Connaissant ces données, il est possible de modéliser l'absorption du matériau à une profondeur z dans le cas d'un faisceau d'intensité I par la loi classique de Beer-Lambert [32] :

$$I_{abs}(z) = I.e^{-n_e.\sigma_{BI}.z} \quad (1.1)$$

Les isolants ont une bande de conduction vide et une bande interdite supérieure à l'énergie des photons incidents. Ils sont donc généralement transparents aux longueurs d'onde usuelles des lasers ultra-brefs, notamment pour les laser de longueur d'onde proche infrarouge. L'ionisation requiert alors l'absorption simultanée de plusieurs photons [71]. Ce phénomène est connu sous le nom d'ionisation multi-photonique de probabilité :

$$W_K = \sigma_K \frac{I(t)^K}{\hbar\omega} \quad (1.2)$$

Où K est le nombre de photons nécessaires à dépasser le gap, ω la pulsation du photon, \hbar la constante de Dirac ou constante de Planck réduite, σ_K la section efficace d'absorption à K photons et $I(t)$ l'intensité lumineuse.

Le phénomène d'incubation apparaît dans le cas d'irradiations répétées d'un diélectrique [72, 73]. Des défauts dans la structure électronique du matériau, principalement dus à la génération d'excitons (paires électrons-trous) par ionisation multiphotonique, subsistent alors au moment d'une nouvelle irradiation. La structure de bande du matériau est altérée, permettant de réduire localement le nombre de photons nécessaires à l'ionisation.

Enfin peut également apparaître un phénomène dit d'avalanche électronique ou ionisation collisionnelle [71, 74]. Les électrons de la bande de conduction absorbent une énergie suffisante pour dépasser le gap du matériau. Ils peuvent à leur tour transférer leur énergie à des électrons de la bande de valence, et donc augmenter le peuplement de la bande de conduction. Ce phénomène concurrence alors l'ionisation multiphotonique, et l'évolution du nombre d'électrons libres dans le matériau n_e s'écrit comme :

$$\frac{dn_e}{dt} = \alpha I(t)n_e(t) + n_s \sum_K W_K \quad (1.3)$$

Où α est le coefficient d'avalanche, n_s est la densité atomique du matériau, et où les K sont suffisants pour permettre le franchissement de la bande interdite. Le densité électronique dans les diélectriques devient alors très fortement dépendante des paramètres d'irradiation et varie au cours de celle-ci. Cela induit de fortes variations des propriétés optiques des matériaux au cours même de l'interaction, et contribue à rendre l'ablation extrêmement dépendante de la durée d'interaction [74].

1.3.2 Phénomènes non thermiques

Les mécanismes non-thermiques regroupent l'ensemble des phénomènes qui ne sont pas liés à la relaxation thermique du matériau, en particulier la diffusion de l'énergie des électrons dans le réseau cristallin. Le principal phénomène non thermique intervenant dans le cadre de l'ablation laser est l'explosion coulombienne. Lorsque la fluence est trop faible pour qu'un diélectrique adopte un comportement métallique, l'ionisation multiphotonique a pour conséquence la création de déséquilibres de charge importants en surface du matériau. La faible conductivité naturelle de ces matériaux empêche l'écrantage efficace de ces charges, et l'équilibre électrostatique est récupéré via l'éjection d'ions [29, 72] ou de clusters entiers [75]. Ce phénomène est également observable lors de l'irradiation de clusters de tailles nanométriques où l'écrantage du champ est complexe [76]. Dans un métal ou un semi-conducteur, la densité d'électrons libres disponibles pour l'écrantage du champ et leur mobilité sont suffisantes pour prévenir l'explosion électrostatique [77].

Il est également à noter que la photo-émission des électrons peut générer un champ suffisant pour accélérer les ions du plasma. Si la densité du plasma n'est pas suffisante pour l'écrantage de ces charges (libre parcours des espèces supérieur à la longueur de Debye), il est alors possible de parler de diffusion ambipolaire, et d'observer des phénomènes de séparation de charge d'espace dans le plasma [78, 79] (voir section 1.4.1 page 22).

1.3.3 Thermalisation du matériau

L'excitation privilégiée des électrons libres dans le réseau pendant l'irradiation en régime femtoseconde aboutit à un fort déséquilibre thermique entre la structure électronique et le réseau ionique. En effet, l'énergie emmagasinée par les électrons ne peut être relaxée avant la fin de l'impulsion, les temps caractéristiques du matériau étant généralement trop longs. C'est pour décrire ce phénomène, déjà rencontré dans le cadre de l'interaction picoseconde, qu'a été développé le modèle à deux températures par Anisimov *et al.* [23]. Celui-ci définit une température électronique T_e pour le matériau et une température ionique T_i du réseau. L'application de l'équation de diffusion de la chaleur à chaque composante du réseau aboutit à un système d'équation du type [80] :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e(T_e, T_i) \nabla T_e) - \gamma(T_e - T_i) + S(z, t) \\ C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \end{cases} \quad (1.4)$$

avec C_e et C_i les capacités calorifiques volumiques électronique et ionique, K_e la conductivité thermique électronique (dépendante des températures électroniques et ioniques), γ le coefficient de couplage électrons-phonons et $S(z, t)$ le terme représentant l'apport d'énergie par le laser incident. Vues les considérations concernant l'absorption privilégiée de l'énergie par les électrons, ce dernier terme n'affecte que la première équation relative aux électrons. L'importance relative des différents termes permet également d'évaluer la manière dont le matériau va thermaliser d'un point de vue spatial. Un fort coefficient de couplage électrons-phonons défavorisera la dissipation de l'énergie emmagasinée vers l'intérieur du matériau, délimitant fortement la zone affectée par l'impulsion laser.

Ce modèle est bien adapté à l'étude des métaux. Dans le cas des isolants, les phénomènes de photoionisation doivent être pris en compte au travers du terme $S(z, t)$. Si le couplage électron-phonon est relativement long par rapport à la durée d'impulsion du laser, il est néanmoins nettement plus court que les temps de dissipation de l'énergie et de détente du matériau, ce qui permet d'assimiler la période de thermalisation à un chauffage isochore [24, 81] pour des durées d'impulsion allant jusqu'à quelques picosecondes. La température du matériau à la fin de cette période de thermalisation est donc essentielle à la compréhension des phénomènes suivants.

La répartition temporelle de l'énergie prend alors une importance capitale, en ce qu'elle peut faire grandement varier l'importance du découplage entre les deux composantes au cours du temps [68]. La figure 1.4 issue de [80] présente ainsi les résultats d'une simulation de l'irradiation d'une cible d'or par deux impulsions successives de délai variable. Il apparaît non seulement que la température atteinte par les électrons est fortement dépendante de l'écart entre deux impulsions, mais que c'est également le cas pour les ions du réseau. Cette donnée est d'autant plus importante que cette température ionique maximale est la température thermodynamique du matériau à la fin de la phase de couplage électron-phonon [82]. Ces effets sont essentiellement liés à la dépendance de K_e à ces deux températures [80, 83].

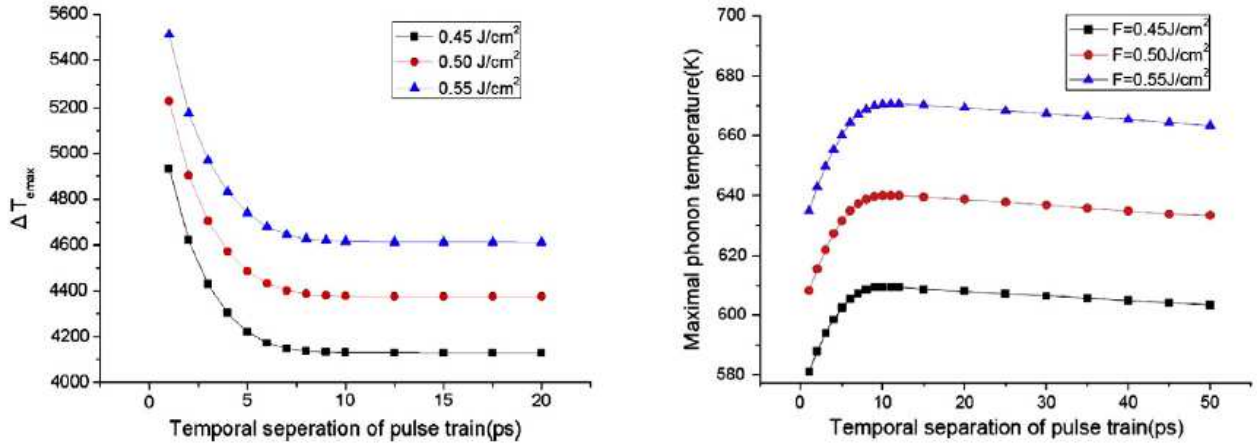


FIGURE 1.4 – Température calculée maximale atteinte par les électrons (à gauche) et les phonons (à droite) lors de l'irradiation de l'or par deux impulsions de 100 fs chacune séparée par des délais variables. D'après [80].

Le choix de la forme temporelle donnée aux impulsions laser peut donc avoir une influence considérable sur la façon dont la chaleur va se propager à l'intérieur du matériau [83]. Cela peut notamment modifier les gradients de températures à l'intérieur du matériau, voire participer à une certaine homogénéisation en température de la zone irradiée.

1.3.4 Relaxation de l'énergie

À la fin du chauffage isochore induit par l'impulsion laser, le matériau irradié est exposé à des pressions et des températures extrêmement importantes. L'énergie va pouvoir se libérer de différentes manières. D'une part, la forte pression induite dans le matériau pourra induire une onde de choc au sein du matériau qui pourra générer notamment des effets de spallation [25, 33] (fracturation mécanique du matériau à l'état solide). D'autre part, le matériau subira une détente adiabatique qui pourra l'entraîner vers différents états selon ses caractéristiques et sa température initiale. Le système peut à nouveau être décrit par une température unique, ce qui rend possible l'étude du chemin thermodynamique suivi.

La complexité du problème reste importante et sa compréhension nécessite des outils de la physique statistique. Une partie des simulations repose aujourd'hui sur la dynamique moléculaire [24, 31, 32, 84]. Elles peuvent être complétées par des simulations Monte Carlo pour le passage à des échelles d'espace et de temps plus grandes [84]. L'expansion de la matière peut également être décrite de manière correcte par l'utilisation de codes hydrodynamiques, notamment pour les métaux [26, 33, 70, 85] pour lesquels les équations d'état thermodynamiques sont accessibles [86]. Ces simulations étudiant des dimensions réduites restent cependant généralement bornées aux premiers instants de la relaxation, et se révèlent limitées pour la description de l'expansion spatiale du panache d'ablation dans les dimensions utiles de la PLD [60]. Les modèles utilisés dans ce cas reposent habituellement sur le modèle d'Anisimov créé à l'origine pour l'expansion du panache d'ablation en régime nanoseconde [60, 87].

Une manière pertinente de décrire la génération du panache d'ablation est d'étudier le chemin thermodynamique emprunté par la matière lors de sa relaxation. Nous nous baserons ici sur l'étude de la figure 1.5 issue de [24] qui présente de manière didactique les principaux chemins empruntés par la matière irradiée par des lasers pulsés. Elle fait apparaître les lignes binodales et spinodales qui régissent la coexistence entre les phases liquides et gazeuses. Une figure plus précise exigerait le tracé des lignes de coexistence solide-vapeur et solide-liquide. En dessous de la binodale, la matière est usuellement divisée en deux phases.

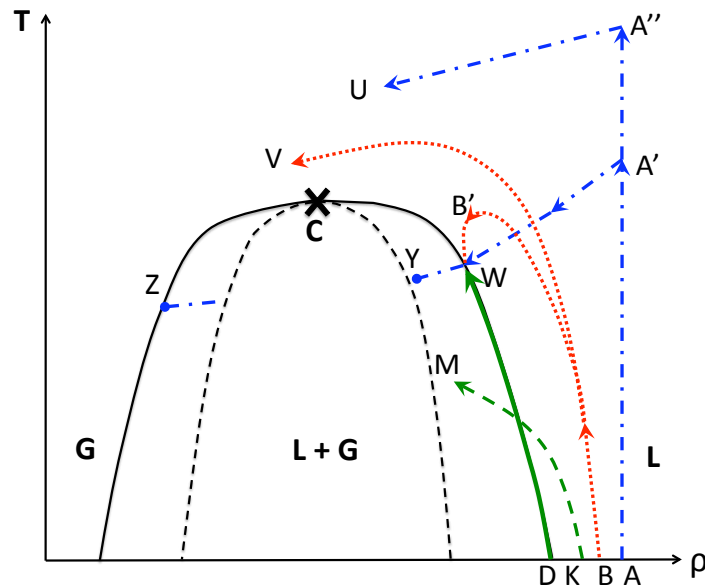


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase température-densité représentant différents chemins thermodynamiques (flèches colorées). L : liquide, G : gaz, trait plein : binodale, tiret : spinodale. D'après [24].

Le chauffage progressif et lent de la matière représenté par le chemin $D \rightarrow W$ est celui qui devrait prendre place en régime microseconde voire nanoseconde [24]. La matière, après fusion, suit la ligne binodale, le liquide est en équilibre avec sa vapeur et est progressivement vaporisé. Si la température est assez élevée une ébullition pourra se produire. Celle-ci est envisageable via deux phénomènes de nucléation. La nucléation homogène représente la génération de bulles de gaz au sein du liquide, et est essentiellement dépendante de la pression et la température atteintes. La nucléation hétérogène a lieu préférentiellement aux interfaces solide-liquide ou solide-gaz, où l'énergie de formation d'une bulle de gaz est amoindrie. Dans le cas d'un chauffage lent, c'est ce dernier phénomène qui est privilégié.

Il a toutefois été envisagé qu'en régime nanoseconde, la montée en température du matériau soit suffisamment rapide pour entraîner une expansion très rapide, au delà de la ligne binodale [88]. Ceci est représenté par le chemin $K \rightarrow M$. Les états intermédiaires entre la ligne binodale et spinodale sont dits métastables, et il est possible de parler ici de liquide surchauffé. Le liquide atteignant des états proches de la spinodale et des températures proches du point critique subit un mécanisme d'explosion de phase ou ébullition explosive. Les conditions de pressions et de températures sont réunies pour favoriser la nucléation homogène du matériau, qui va alors induire une transition très brusque vers une mixture de vapeur et de gouttelettes, sur des délais de l'ordre de quelques nanosecondes à dizaines de nanosecondes [88, 89]. La capacité des lasers nanoseconde à induire un chauffage suffisamment rapide et une détente suffisamment violente a cependant été remise en cause [24, 90], notamment à la lumière des mécanismes pertinents en régime picoseconde que nous aborderons plus loin.

Les trajectoires $A \rightarrow A'$ et $A \rightarrow A''$ représentent le chauffage isochore par une irradiation femtoseconde. Selon l'énergie de l'impulsion, et donc la température finale atteinte par le matériau, plusieurs scénarios sont alors possibles.

En A'' , la matière est un fluide supercritique, ni gazeux ni liquide. Si le chemin $A'' \rightarrow U$ reste au dessus de la binodale, le fluide se détend sous forme de gaz après que la température a chuté en dessous du point critique [24, 32, 81], l'irradiation aboutissant finalement à une vaporisation de la matière qui formera la composante plasma du panache d'ablation. Si la fluence laser est suffisamment importante pour que ces mécanismes prédominent, il est alors attendu une faible quantité de nanoparticules formées lors de l'irradiation, ce qui est confirmé par les résultats expérimentaux [61].

Si cette trajectoire rencontre la ligne binodale, le fluide supercritique, en retombant sous la température critique dans un domaine biphasé, va se séparer en deux composantes, liquide et gazeuse. La séparation d'un tel fluide étant soumise à des contraintes importantes, notamment à cause de sa pression et de sa tension de surface, ce processus aboutit à une rupture violente de la membrane superfluide [91], appelée fragmentation [81]. Il est généralement considéré comme l'une des origines de la création de nanoparticules [26, 35, 92], propre à l'ablation laser femtoseconde.

Dans le cas de la trajectoire $A' \rightarrow Y \rightarrow Z$, la matière se retrouve dans la même situation que pour la trajectoire $K \rightarrow M$. L'ablation du matériau va prendre la forme d'une nucléation homogène qui pourra elle aussi être à l'origine de la formation de nanoparticules formées durant l'ébullition [26, 84, 92]. La détente vers la courbe spinodale est néanmoins nettement plus courte, les délais mis en œuvre étant de l'ordre de quelques picosecondes [90].

Enfin, les trajectoires $B \rightarrow V$ et $B \rightarrow B'$ illustrent ici des trajectoires obtenues en régime picoseconde. Le chauffage n'est plus isochore ni la détente adiabatique. Le chemin $B \rightarrow V$ peut lui aussi mener à

des trajectoires au dessus du point critique, et la détente se fera par vaporisation ou fragmentation [24, 32]. L'explosion de phase pourra également être effectuée dans certains cas, mais le chemin $B \rightarrow B'$ illustre un cas limite où l'expansion est trop lente, en régime picoseconde, pour passer sous la binodale, la chaleur se dissipant par conduction. Cela pourrait limiter l'explosion de phase à des régimes d'irradiation au mieux picoseconde plutôt que nanoseconde [24, 90].

Selon la fluence employée, et en tenant compte de l'absorption du matériau et de la profondeur irradiée, ces phénomènes peuvent se superposer lors de l'ablation laser [26, 41, 81, 93], différentes profondeurs de matériaux étant sondées. Ceci est illustrée par la figure 1.6 issue de [93]. Selon la profondeur du matériau, les différents phénomènes évoqués précédemment peuvent prendre place, chaque profondeur étant représentée par une couleur distincte :

- la courbe rouge correspond à la vaporisation,
- la courbe bleue correspond à la fragmentation,
- la courbe verte correspond à l'explosion de phase,
- la courbe violette représente une partie du matériau qui n'a pas été ablatée et a été relaxée par conduction thermique vers l'état solide.

Selon la profondeur irradiée par une impulsion femtoseconde, la matière va donc être ablatée via deux à trois mécanismes différents. Cela explique l'apparition des différentes composantes du panache d'ablation évoquées par la suite en section 1.4.1 (page 22) [59, 64, 94]. L'expansion puis l'éjection de ces différentes composantes va prendre place à des délais différents durant la première nanoseconde après l'ablation [95]. La fluence laser employée peut influencer sur les quantités de matière présentes dans chaque phase [61] ou les délais d'éjection [95]. Typiquement, une haute fluence favorisera une éjection rapide et une prévalence de la composante plasma (vaporisée).

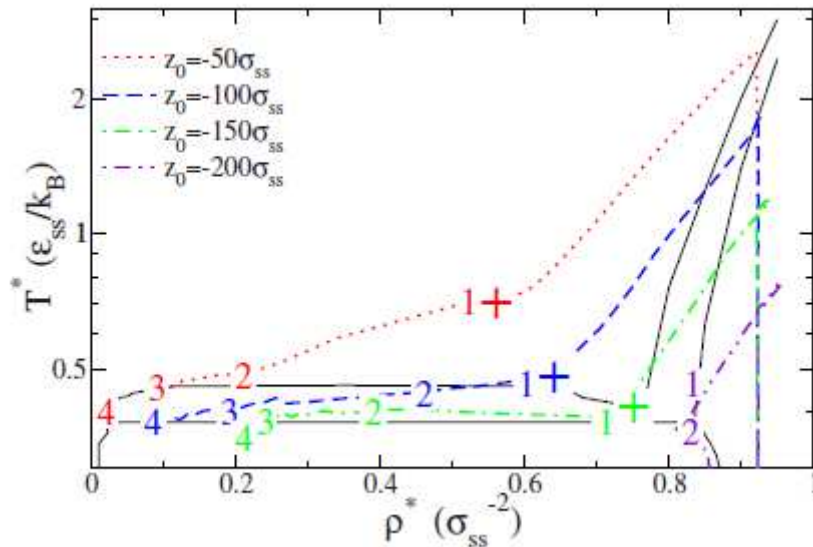


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase température-densité représentant différents chemins thermodynamiques en fonction de leur profondeur dans le matériau. σ_{ss} représente une distance élémentaire pour la simulation de dynamique moléculaire employée. Les lignes noires représentent les limites des différents domaines biphasés et monophasés. D'après [93].

Comme nous l'avons vu, la durée d'impulsion peut avoir une importance capitale sur les chemins thermodynamiques empruntés par la matière. Il est important de noter que la capacité à modifier la répartition de la température du plasma [80, 83] va directement influencer sur la quantité de matière éjectée par chaque processus, ce qui peut avoir une grande influence sur les propriétés du panache d'ablation [85]. Plus que la simple durée de dépôt de l'énergie, il est possible d'affecter le matériau en modifiant le taux auquel ce dépôt a lieu au cours du temps [35, 36, 39, 42]. La figure 1.7 issue de [39] illustre la possibilité d'intervenir finement sur les chemins thermodynamiques empruntés par la matière en modifiant la répartition temporelle de l'énergie laser. L'impulsion dite optimisée consiste en réalité en une série d'impulsions femtoseconde ayant une enveloppe gaussienne d'une dizaine de picosecondes. Elle a été obtenue par application d'un algorithme génétique à la forme temporelle de l'impulsion en cherchant à maximiser l'émission des ions dans le plasma d'ablation. L'influence de la mise en forme temporelle se traduit par un meilleur couplage de l'impulsion avec les couches de surface du matériau (courbe 5 nm), qui atteignent des températures plus élevées propices à l'excitation de la composante plasma. En conséquence, l'irradiation atteint des profondeurs moins importantes et minimise la quantité de matière qui sera ablatée via les mécanismes de fracturation et d'explosion de phase. Ici le contrôle visait la composante plasma, et peut donc avoir des conséquences essentielles sur ses propriétés cinétiques [35] et d'ionisation [39, 40, 42].

De manière générale, à forte fluence, l'utilisation d'impulsions multiples permet d'affecter une profondeur moins importante du matériau tout en forçant un chauffage isochore plus important dans cette zone localisée [39, 96]. En particulier, cela permet de sonder les délais de couplage électron-phonon du matériau en étudiant quantitativement les résidus des différents processus d'ablation [37, 96].

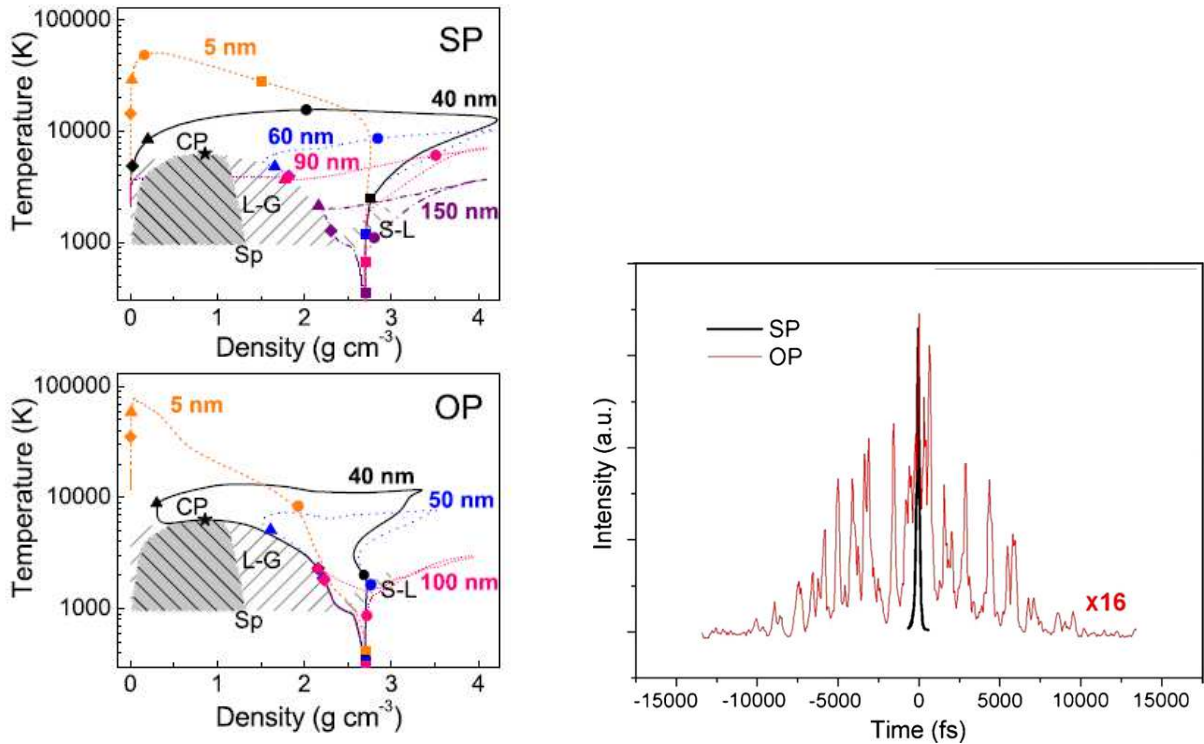


FIGURE 1.7 – Diagramme de phase température-densité issu de [39] représentant différents chemins thermodynamiques en fonction de leur profondeur dans l'aluminium pour deux impulsions différentes : SP (Impulsion Simple) et OP (Impulsion Optimisée). Les répartitions temporelles de l'énergie laser sont issues de [42].

Enfin, la spallation lors de l'utilisation de lasers femtoseconde est généralement expliquée par la génération d'une onde de choc dans le matériau [81, 92] principalement due à la haute pression induite par le chauffage isochore du matériau. La propagation de l'onde nécessite qu'une partie du matériau reste à l'état solide durant la propagation, l'irradiation ayant lieu à basse fluence ou profondément dans le solide. L'onde de raréfaction qui s'ensuit induit alors des contraintes supérieures aux limites mécaniques du matériau, provoquant la fracturation. La conséquence est l'ablation de particules massives par rapport à l'échelle nanométrique. Ce phénomène permet de réduire la zone affectée par la chaleur sous le cratère d'ablation en supprimant massivement les zones où la fluence absorbée était faible [25]. Le cratère est alors « propre » et ne présente pas de parties fondues resolidifiées. La propagation de l'onde dans des films minces peut également permettre à l'onde d'interagir avec elle-même, renforçant le processus [33, 41, 97].

L'intensité de l'onde de choc dépend fortement de la capacité du laser à induire des pressions élevées par le chauffage isochore du matériau. Elle est donc optimisée dans le cas d'une irradiation femtoseconde, l'augmentation de la durée d'impulsion réduisant l'importance du chauffage isochore. Cela explique la supériorité des lasers femtoseconde par rapport à des durées d'impulsion plus longue pour la microstructuration de matériau [66], le découpage étant nettement plus propre. Il est à noter que la répartition temporelle de l'énergie peut jouer un rôle capital d'un point de vue essentiellement mécanique. L'utilisation de doubles impulsions pour l'ablation permet en effet de créer une deuxième onde de pression de nature à inhiber la première [98, 99]. Dans des films minces, la seconde impulsion peut au contraire maintenir l'oscillation par des effets de résonance harmonique [68].

1.3.5 Formation des nanoparticules

Les particules observées dans le panache d'ablation laser femtoseconde sont aujourd'hui admises comme provenant essentiellement des mécanismes de fragmentation et d'explosion de phase [26, 31, 32, 41]. Le point commun à ces deux mécanismes est le passage par un domaine thermodynamique biphasé liquide-vapeur. Les molécules sont ainsi éjectées d'abord sous forme de gouttelettes liquides. À des délais comparables à l'expansion macroscopique du plasma dans l'espace, l'évaporation et la recondensation des nanoparticules restent donc possibles dans cette phase. Des simulations Monte Carlo sur de plus grandes échelles temporelles et spatiales ont montré que la recondensation et l'évaporation au sein de cette phase peuvent avoir lieu [84, 100, 101]. L'impact reste mineur dans le vide et se traduit essentiellement par l'évaporation, mais la recondensation peut être attendue lors de l'ablation dans un gaz. Nous nous focaliserons ici sur les deux premiers phénomènes.

Si ces deux mécanismes aboutissent à la formation de nanoparticules, ils restent néanmoins différents. La figure 1.8 issue de [26] donne une représentation de l'état de la cible au départ de la formation des nanoparticules. Nous pouvons y voir la surface du matériau vaporisée sous forme de plasma, et les zones profondes solides ablatées sous forme d'éclats massifs par l'onde de choc. Les nanoparticules issues de la fragmentation, formées par la rupture d'une membrane supercritique à une température proche du point critique apparaîtront dans la phase « vapor ». L'explosion de phase qui projette des gouttelettes par ébullition du liquide en dessous de ce point a , quant à elle, lieu dans la phase « liquid » [26, 81, 90].

La phase « vapor » représente ainsi un liquide supercritique dont le chemin thermodynamique va rencontrer la binodale au-delà du point critique, et passer à l'état de gaz sursaturé. Des noyaux liquides vont se former au sein de la vapeur. Leur condition de survie est alors liée à la chaleur latente de liquéfaction

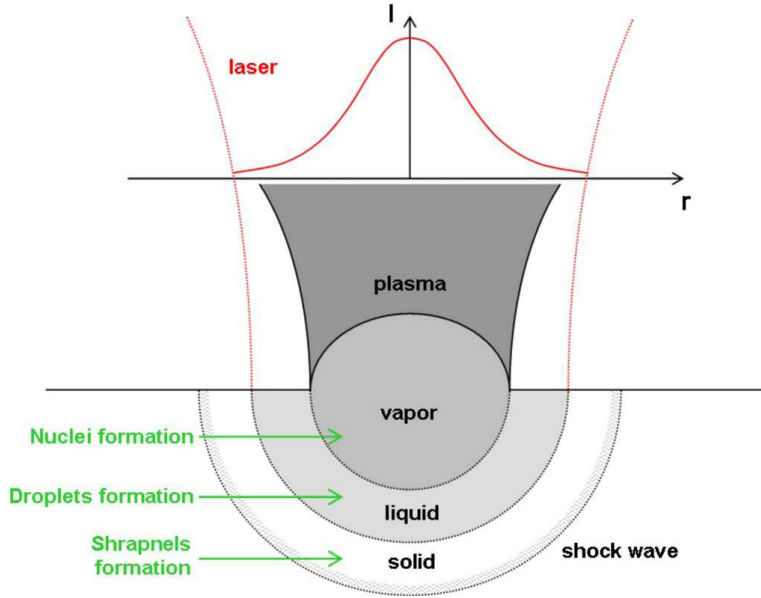


FIGURE 1.8 – Schéma issu de [26] de l'état de la matière ablatée au début de l'expansion du panache.

proportionnelle à leur volume et à leur énergie de surface liée à leur tension de surface. Il existe alors un rayon critique r^* à partir duquel la cohésion de surface est assurée. Si l'on nomme T_{eq} la température correspondant à l'équilibre liquide vapeur (température de vapeur saturante) et T à la température effective du liquide, il est possible de définir le degré de sursaturation θ tel que :

$$\theta = \ln \frac{T_{eq}}{T} \approx \frac{T_{eq}}{T} \quad (1.5)$$

En effet, la chaleur dégagée par le processus de condensation permet en général de « redresser » les chemins thermodynamiques tels que $T > 0.9T_{eq}$, le taux de nucléation devenant suffisamment important. Il est possible de montrer que θ et r^* sont liés par une relation de proportionnalité inverse [26] :

$$r^* \propto \frac{1}{\theta} \quad (1.6)$$

Ainsi, plus la vapeur descendra profondément sous la binodale, plus le rayon critique de formation des particules pourra être bas. De plus, plus le rayon critique sera faible, plus le nombre de noyaux survivants pour ce rayon sera important. Après un pic de nucléation pour la valeur maximum de θ , la vapeur se condense rapidement essentiellement autour des noyaux déjà formés. Cela aboutit à une situation où l'abondance relative des nanoparticules en fonction de leur taille n'est pas constante. Les observations [39, 58] et certaines simulations [84, 92] associent à ces particules une distribution en taille $N(r) \propto r^{-\alpha}$, où α est une constante positive. Le coefficient peut notamment varier en fonction de la fluence [58]. De plus, cette population englobe les plus petites nanoparticules du panache.

La deuxième population est considérée comme provenant de la phase « liquid ». Cette phase se retrouve prise entre d'un côté le fluide supercritique en expansion, et de l'autre l'onde de raréfaction qui se propage dans le solide. Celle-ci se propage des deux côtés, et peut éjecter violemment de la cible une couche liquide relativement importante. Les propriétés de ce « plateau » liquide, observé dans les simulations hydrodynamiques [26, 35, 39], vont affecter le processus d'ébullition et, notamment, la manière dont les

gouttelettes de matière pourront en être éjectées. Ce plateau peut être observé sur la figure 1.9 pour deux formes d'impulsion différentes. Il est d'ores et déjà possible de constater l'impact de la durée d'impulsion sur la quantité de matière éjectée sous cette forme, l'épaisseur du plateau étant différente.

Le confinement du plateau contre la phase supercritique est la source d'une onde de choc génératrice d'instabilités de Rayleigh-Taylor dans la phase liquide [26]. Le nombre d'onde de la perturbation la plus instable k_m fait apparaître une dépendance en $k_m^2 \propto P/h_p$ où P est la pression à l'interface liquide vapeur et h_p la largeur totale du plateau. La pression dépendant de la vitesse d'éjection du plateau contre la phase supercritique, la figure 1.9 montre que les perturbations vont également être fortement dépendantes de la forme temporelle des impulsions, le plateau étant moins épais et le confinement moins important pour une impulsion longue. Cela va également affecter la taille des nanoparticules produites, les ruptures du plateau arrivant majoritairement autour d'instabilité k_m . Les fragments ont alors une taille $2\pi/k_m$, qui va mener à la formation de nanoparticules de rayon [26, 39] :

$$R = (9\pi h_p^2 \sigma / P)^{1/3} \quad (1.7)$$

où σ est le coefficient de tension de surface du liquide. Cela aboutit généralement [26, 39, 58] à des tailles de nanoparticules supérieures à celles obtenues par fragmentation.

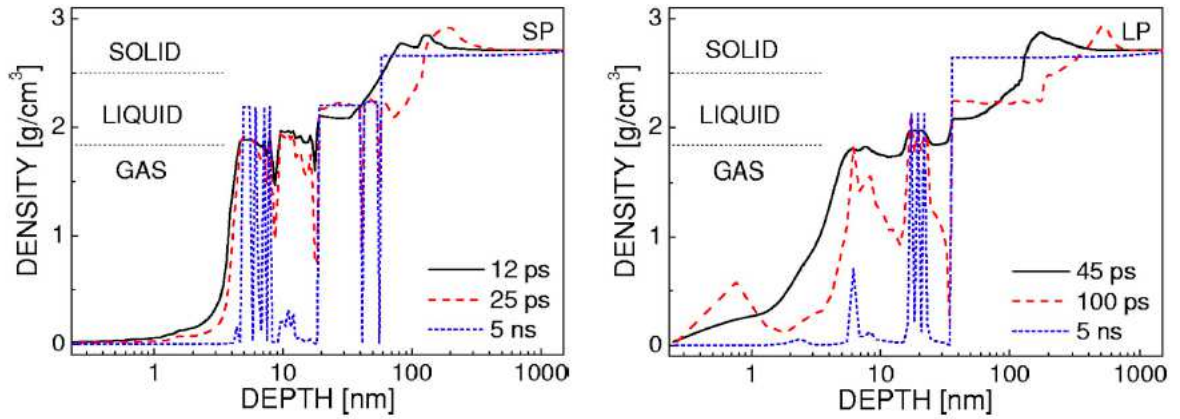


FIGURE 1.9 – Profils de densité issue de [35] à 3 instants différents après irradiation d'une cible d'aluminium soumise à : - SP une impulsion de 180 fs - LP une impulsion de 10 ps.

Entre le plateau et la cible subsiste alors une vapeur dans laquelle peuvent naître des nanoparticules par nucléation. Leur rayon minimal est alors limité essentiellement par la lutte entre d'une part les forces hydrodynamiques et la densité atomique et, d'autre part, l'énergie de surface du matériau [39, 102]. Cela aboutit à la formation de gouttelettes micrométriques.

Cette deuxième population de nanoparticules peut voir sa distribution décrite sous la forme $N(r) \propto r^{-\alpha}$, mais habituellement avec un coefficient α plus important et un écart statistique à la régression supérieur [39, 58]. Cela s'explique par le caractère moins chaotique du processus de nucléation du liquide supercritique. La valeur de $\alpha \approx 3,5$ semble être assez généralement observée pour différentes fluences et temps d'interaction [39, 58, 84, 92] .

Il est possible d'observer les deux populations sur la figure 1.10 issue de [39]. Celle-ci illustre l'influence de la forme temporelle des impulsions sur la distribution de nanoparticules produites au cours de

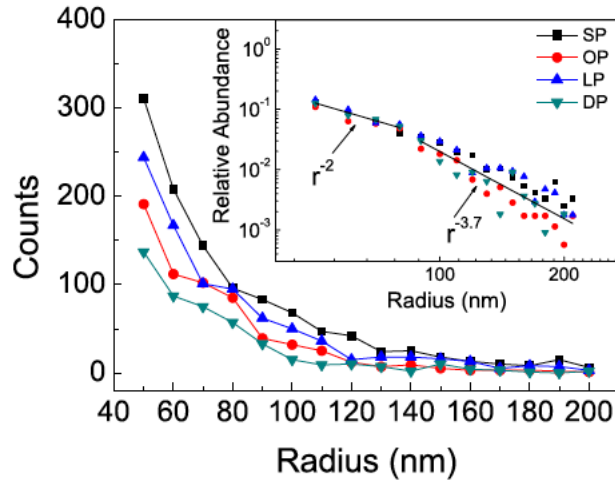


FIGURE 1.10 – Abondance des nanoparticules générées par différentes formes d'impulsion laser. SP : impulsion de 180 fs, DP : deux impulsions femtoseconde séparées de 10 ps, LP : Impulsion de 10 ps, OP : Impulsion optimisée par algorithme génétique pour favoriser l'émission ionique du plasma. D'après [39].

l'ablation. Cette figure est issue du même article que la figure 1.7 (page 18) du paragraphe 1.3.4 et permet donc de comparer la distribution de nanoparticules pour divers chemins temporels empruntés par la matière. Comme évoqué précédemment, le fait de favoriser le chauffage des couches superficielles de la matière plutôt que les couches profondes ayant favorisé la vaporisation de la matière, la quantité totale de nanoparticules est supérieure pour une impulsion femtoseconde classique.

La mise en forme temporelle semble en revanche avoir un effet modéré sur l'abondance relative des particules. La distribution en taille apparaît ici plus liée aux mécanismes d'éjection proprement dit qu'aux conditions d'irradiation. Il convient néanmoins de rester prudent, l'étude de l'influence de la mise en forme temporelle sur la distribution en taille des nanoparticules restant peu étudiée à ce jour.

1.4 Panache d'ablation en régime ultrabref

Dans ce travail de thèse, l'investigation des mécanismes d'ablation doit se faire au travers d'un diagnostic approfondi du panache d'ablation généré par l'irradiation laser. En régime ultrabref, celui-ci comporte deux composantes principales. La première et la plus rapide se compose d'espèces atomisées par le chauffage laser. La seconde, plus lente, est constituée de clusters de quelques dizaines d'atomes et de nanoparticules. Nous nous proposons dans ce qui suit de décrire les spécificités propres à ce genre de plasma d'ablation, ainsi que les moyens d'observation *in situ* de chacune de ces composantes.

1.4.1 Généralités

L'irradiation de la matière par une impulsion femtoseconde de forte intensité peut amener le matériau à des pressions et des températures très importantes. La matière se détend alors sous forme de plasma. L'une des caractéristiques essentielles du régime femtoseconde par rapport à des temps d'interaction plus longs est le délai entre l'impact laser (de l'ordre de la femtoseconde) et la formation du plasma (de l'ordre de la nanoseconde), qui interdit toute interaction entre la matière en expansion et le faisceau laser incident [30].

Ainsi, l'ensemble de la détente a lieu sans l'apport d'énergie extérieure, en particulier sans phénomène d'écrantage plasma.

L'énergie absorbée dans un premier temps sous forme d'énergie interne est donc progressivement convertie en énergie cinétique. Typiquement, l'ensemble des particules du panache d'ablation est supposé être régi par l'équation de Boltzmann [103]. Celle-ci permet de déterminer l'évolution de la densité de particules en fonction de leur énergie initiale, leur quantité et leur probabilité de collision.

L'étude mathématique se fait alors dans l'espace des phases à travers le calcul de la distribution en vitesse des particules $f(v_x, v_y, v_z)$ avec v_z la vitesse le long de l'axe d'éjection perpendiculaire à la cible, et v_x et v_y les vitesses perpendiculaires à l'axe de la cible. De manière générale, le plasma va s'organiser sous forme d'une distribution maxwellienne ellipsoïdale [104, 105] de la forme :

$$f(v_x, v_y, v_z) \propto \left(\frac{m}{k_B T_z} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{m(v_z - u)^2}{2k_B T_z} \right) \left(\frac{m}{k_B T_{xy}} \right) \exp \left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2k_B T_{xy}} \right) \quad (1.8)$$

où k_B est la constante de Boltzman, m la masse des particules. u est la vitesse du centre de masse du plasma, qui se propage le long de l'axe d'éjection. T_z et T_{xy} sont les variances (ou températures cinétiques) le long de l'axe z et des axes x et y respectivement. Celles-ci peuvent se différencier de la température thermodynamique, et représentent alors un déséquilibre thermique causé par un trop faible nombre de collisions.

Dans le cas où le nombre de collisions est suffisant, il est possible de définir une zone de Knudsen, c'est-à-dire une zone pour laquelle le libre parcours moyen des particules est réduit par rapport aux dimensions mises en jeu. La distribution n'est plus elliptique mais sphérique, les températures cinétiques s'équilibrent avec la température thermodynamique ($T = T_{xy} = T_z$) [103]. Les deux cas de figure peuvent être schématisés en étudiant la figure 1.11. À la fluence la plus faible, le plasma se détend dans une direction privilégiée avec une faible distribution angulaire des vitesses, alors qu'à fluence plus forte, il s'étend à tout l'espace [60, 94, 106]. Il ne faut cependant pas oublier que la diminution de la fluence peut modifier la géométrie du cratère d'ablation, qui est un paramètre important de la détente hydrodynamique du plasma. L'expansion du panache peut également être affectée par la répartition spatiale de l'énergie sur la cible [107], son homogénéité étant renforcée par une distribution « top-hat » plutôt que gaussienne.

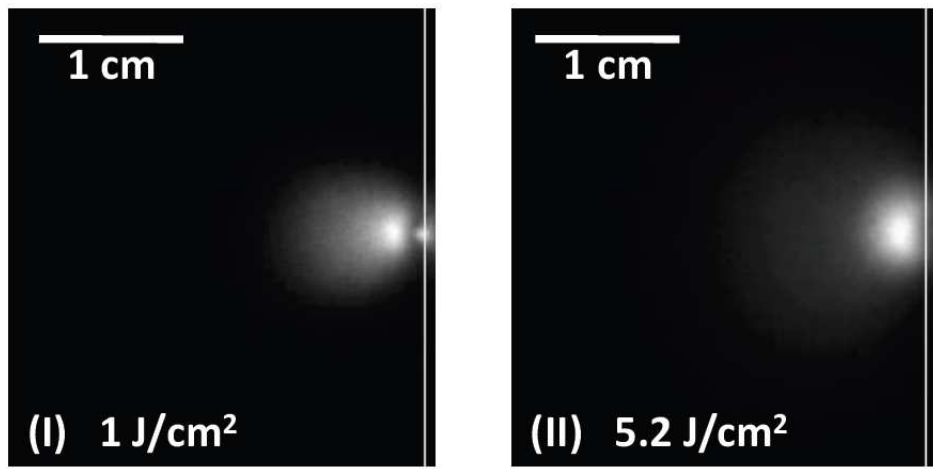


FIGURE 1.11 – Photographie du plasma généré lors de l'irradiation d'une cible de Nickel par une impulsion laser de durée 150 fs entre 300 et 400 ns après interaction. La cible est symbolisée par un trait blanc.

L'une des particularités de l'ablation laser femtoseconde est la ségrégation des espèces au sein du panache. En effet, celui-ci se compose de deux à trois composantes distinctes, émises à des temps différents [12, 58, 63, 64, 108]. La première composante est un plasma d'espèces atomiques vaporisées. La seconde est un nuage de nanoparticules dont l'origine a été décrite dans le paragraphe 1.3 (page 11). La troisième composante est constituée d'amas plus importants générés par des mécanismes de fracturation.

La première composante présente l'expansion la plus rapide. Elle n'est observable que pendant des délais restreints de l'ordre de quelques centaines de nanosecondes [59, 109]. Dans certaines conditions, il est possible d'observer une composante ultra-rapide [29, 72, 75, 110] généralement associée à l'explosion coulombienne. Cette composante représente une faible fraction du plasma d'ablation dans tous les cas et son existence n'est avérée que dans le cas des matériaux isolants, les métaux ne présentant, *a priori*, pas les propriétés nécessaires à sa génération [77, 106]. Elle est reconnaissable par la faible amplitude de sa distribution en vitesse, essentiellement liée à la charge électrostatique provoquant l'explosion du matériau et non à des phénomènes de relaxation thermiques [72, 75].

Connaître l'état d'ionisation du plasma est primordial à la compréhension des mécanismes d'interaction laser-matière lors de l'ablation [40] et pour comprendre et prévoir les propriétés des dépôts réalisés avec ce plasma [52, 55]. Pour cela, et lorsque l'on considère que le plasma est en équilibre thermodynamique local, ce qui n'est pas toujours le cas [111], il est possible d'employer la loi de Saha [27], qui donne le rapport entre les densités de particules dans un état d'ionisation $r + 1$ et r , connaissant la température et la densité électronique. Ces données permettent ensuite de mesurer la quantité d'éléments dans un état d'excitation donné grâce à la loi de Boltzmann [112].

De manière générale, l'ionisation du plasma dans le cas de l'utilisation de lasers femtoseconde découle directement des conditions d'irradiation du matériau. La quantité d'énergie déposée, la fluence laser, permet d'augmenter la quantité d'ions présents dans le plasma d'ablation [40, 44, 113] pour différents types de matériaux (Al, Cu, Si, C, CaF_2 , etc.). Le plasma peut également atteindre des températures de l'ordre de quelques 10^4 K [109].

Les vitesses d'éjection typiques sont de l'ordre de quelques 10^6 à 10^7 cm/s, les espèces ionisées se déplaçant plus rapidement généralement, que ce soit pour des métaux [94], des semi-conducteurs [106] ou des isolants [108]. Dans tous les cas la fluence a une importance relativement faible, l'énergie cinétique des espèces ayant tendance à atteindre une limite [58, 108]. Il en va de même pour les plasmas générés sur graphite [19, 55], alors que l'énergie cinétique des espèces est une donnée capitale pour la génération de films minces de Diamond-Like Carbon à fort rapport d'hybridation sp^3/sp^2 [52]. La ségrégation des espèces dans le plasma, c'est-à-dire la plus grande vitesse des espèces ioniques, peut venir du fait que les ions sont générés à la surface du plasma et restent en avant du panache au cours de la détente. Cette ségrégation est donc due au gradient de température au sein du matériau généré par l'irradiation. Selon la fluence employée et les propriétés du matériau, il est également possible d'observer des phénomènes de séparation de charge d'espace [78, 79], dus à l'émission d'électrons rapides au delà de la longueur de Debye du plasma [114].

Les nanoparticules sont émises à des temps supérieurs de l'ordre de quelques microsecondes après l'impact laser [12, 58, 84]. Ceci est illustré par la figure 1.12, qui présente le spectre du plasma d'ablation d'une cible d'or par un laser femtoseconde à différents instants, avec un spectre de raie typique du plasma dans les 500 premières nanosecondes et un spectre de corps noir typique des nanoparticules à des délais plus élevés. Les informations dont on dispose sur l'évolution exacte de ce nuage au cours du temps sont limitées

par la faible taille des nanoparticules et le peu d'informations disponibles. Les moyens d'investigation de la taille des nanoparticules *in situ* seront discutés en section 1.4.3 (page 27).

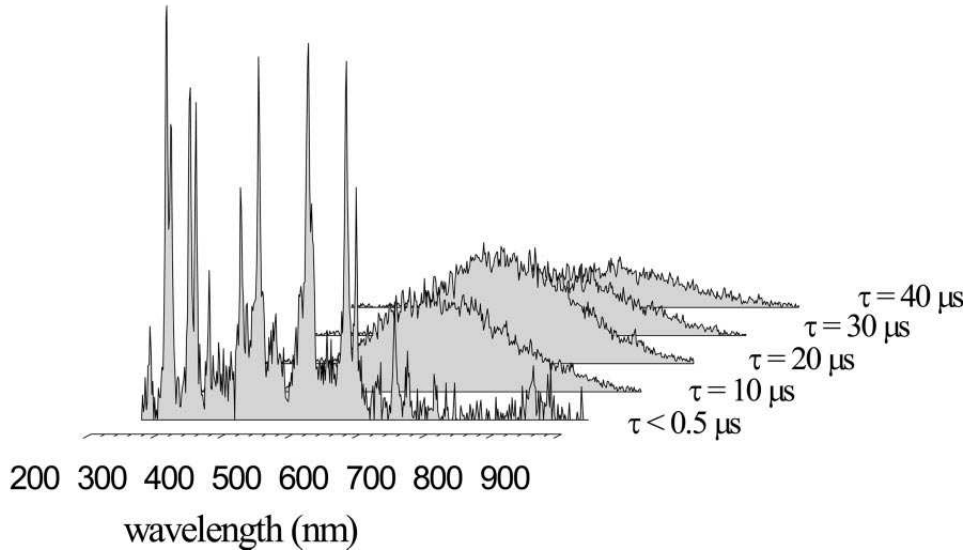


FIGURE 1.12 – Spectre d'émission du panache d'ablation femtoseconde de l'or pour différents délais à une fluence $F=0.6 \text{ J/cm}^2$ issu de [12].

Sur la géométrie du nuage de nanoparticules, il est possible de constater un comportement similaire à celui obtenu avec le plasma d'ablation, c'est-à-dire l'apparition d'une direction privilégiée d'expansion le long de l'axe optique à faible fluence [60]. Il est possible de mesurer la vitesse d'expansion du nuage. Typiquement les nanoparticules se déplacent à des vitesses de l'ordre de 10^3 à 10^4 cm/s [58, 59, 94, 106]. Là encore, les vitesses d'éjection sont peu dépendantes de la fluence laser employée, ce qui indique une certaine indépendance des mécanismes d'éjection à la quantité d'énergie apportée.

De même, la température mesurée de ces nanoparticules, de l'ordre de quelques milliers de degrés kelvin, apparaît relativement peu dépendante de la fluence, que ce soit pour des métaux [58, 59, 94], des semi-conducteurs [63] ou du carbone [110]. Ces températures dépendent essentiellement du matériau employé, et il est possible d'observer leur refroidissement lors d'observations à des temps importants après l'ablation ($>70 \mu\text{s}$).

1.4.2 Influence de la mise en forme temporelle

La répartition temporelle de l'énergie du laser a une influence importante sur les propriétés du plasma d'ablation. Il est en effet entendu que l'augmentation de la durée d'interaction peut permettre une interaction, même réduite, entre la matière excitée et le laser [39]. Les dynamiques d'expansion restent cependant peu affectées tant que la durée d'interaction reste dans le domaine de quelques picosecondes [9, 64, 106]. L'augmentation de la durée d'interaction peut toutefois privilégier une éjection le long de la normale à la cible. Cela est dû à la variation de quantité de matière éjectée [115] plutôt qu'à une réelle influence de l'interaction lumière/plasma pour ces régimes.

L'utilisation d'impulsions doubles a tendance à favoriser l'excitation du plasma d'ablation [37, 38, 82], en lui permettant d'atteindre de plus hautes températures [40, 116]. Il est également notable que cet effet est généralement beaucoup plus visible à faible fluence qu'à forte fluence, essentiellement à cause de

la très faible excitation du plasma à faible fluence en régime femtoseconde. Cet effet est aussi visible en utilisant des impulsions plus longues [55] ou optimisées [39, 42]. Les constantes de temps et l'importance de la fluence dans ces études sont très variables selon le matériau étudié [113, 117] et reflètent les différences de comportement entre les métaux et les isolants lors de l'ablation laser femtoseconde.

Ce phénomène va de pair avec une diminution de la quantité de nanoparticules observées dans le plasma [37–39] lorsque la durée d'interaction augmente. Ainsi, la figure 1.13 extraite de [38] montre l'évolution des signaux lumineux correspondants à chaque composante avec différents délais entre les doubles impulsions utilisées. Ces résultats sont cohérents avec la diminution de la quantité d'espèces ablatées et les phénomènes de réexcitation de la matière, qui gênent les mécanismes de formation des nanoparticules. Cela confirme la prévalence des lasers femtoseconde pour la génération de nanoparticules dans le cadre du dépôt par laser pulsé. Il peut être noté que ces résultats sont valides dans le vide, lorsque l'expansion de la matière n'est pas gênée par l'interaction avec un fluide. Ainsi, dans le cadre de la génération de nanoparticules en milieu liquide, il existe des durées d'interaction critiques pour lesquelles la quantité de nanoparticules formées peut être plus importantes. RIABININA *et al.* ont ainsi mis en évidence une durée optimale de 2 ps pour la formation de nanoparticules d'or en milieu liquide [118].

Du point de vue cinétique [9, 64, 106], l'impact de la durée d'interaction n'est pas évident. Les phénomènes ne sont notamment pas identiques selon le matériau utilisé (semi-conducteur ou métallique). Les variations restent, quoi qu'il arrive, quantitativement faibles, que ce soit pour les espèces atomiques ou les nanoparticules.

Historiquement, de tels résultats ont été mis en évidence par l'utilisation de lasers femtoseconde de faibles contrastes (avec un palier nanoseconde important avant l'impulsion femtoseconde) ou présentant des pré-impulsions, qui ramenaient finalement à des résultats similaires à ceux observées en régime nanoseconde [119]. Les comparaisons avec le régime nanoseconde exhibent des propriétés du plasma (expansion,

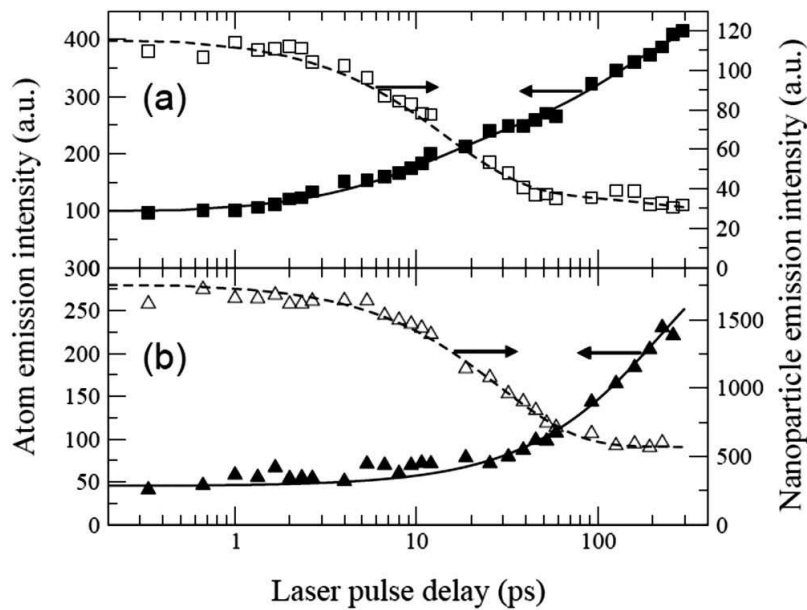


FIGURE 1.13 – Émission lumineuse totale du plasma (symboles pleins) et des nanoparticules (symboles vides) pour différents délais entre des impulsions doubles à une fluence de 2 J/cm^2 dans le cadre de l'ablation laser femtoseconde (a) du cuivre (b) de l'or. Figure issue de [38].

excitation) très différentes [9, 48, 55]. Le panache obtenu en régime picoseconde (jusque 10ps) reste ainsi relativement proche de celui obtenu en régime femtoseconde. Les modifications observées sont donc essentiellement dues à des ajustements des mécanismes d'ablation plutôt qu'à un couplage entre le plasma et la lumière incidente au cours de l'ablation comme observé en régime nanoseconde.

Les résultats évoqués précédemment font référence à des travaux effectués sur des impulsions doubles ou des impulsions longues uniques de plusieurs picosecondes. Ces études pourraient laisser penser que seul l'allongement de la durée d'interaction est un critère dans l'élaboration d'un plasma plus énergétique. Or, il a été démontré sur différents matériaux métalliques [39, 42] la possibilité de maximiser l'excitation du plasma en sculptant précisément la forme temporelle de l'impulsion laser. Ces études reposent sur l'utilisation conjointe d'un SLM (Spatial Light Modulator) [34] et d'une boucle informatique d'optimisation basée sur des algorithmes génétiques [42].

Ces travaux illustrent la complexité du phénomène de couplage lumière-matière à des échelles de temps ultrabrèves [39]. Le libre choix des paramètres d'optimisation et la relative rapidité de convergence des algorithmes rend possible l'adaptation de la forme temporelle d'un laser femtoseconde à une gamme d'applications vaste pour de nombreux matériaux. Le contrôle fin des propriétés du panache d'ablation reste essentiel pour optimiser les dépôts réalisés par ablation laser.

1.4.3 Moyens d'investigation *in situ* du plasma et des nanoparticules

1.4.3.1 Plasma

De nombreuses méthodes de détection sont aujourd'hui disponibles pour l'étude des plasmas générées par ablation laser femtoseconde. Elles reposent sur les propriétés d'ionisation, d'excitation et cinétiques du plasma qui permettent à celui-ci d'interagir avec les différents types de détecteurs.

Le plasma d'ablation peut être analysé par des moyens classiques tels la spectrométrie de masse en temps de vol [29, 72, 114] (Time Of Flight Mass Spectrometry, TOF-MS). Ce dispositif permet essentiellement de détecter les ions présents dans le plasma et leur type à partir de leurs masses et charges. Selon la configuration, il est aussi possible de mesurer la vitesse de ces espèces. La méthode usuelle de détection des électrons présents dans le plasma reste l'utilisation de sondes électroniques, en particulier de sondes Langmuir qui peuvent donner accès à la densité électronique voire la température [79].

De nombreuses études reposent sur l'analyse des propriétés optiques du plasma d'ablation, notamment son émission optique. Cette analyse non invasive et donc non perturbatrice repose sur deux phénomènes distincts [30, 120]. Lors du début de la formation du plasma, à forte densité et haute température, apparaît un rayonnement dû aux collisions entre les électrons du plasma et d'autres particules, appelé *bremsstrahlung*, ou rayonnement de freinage, l'énergie provenant du ralentissement des électrons. Ce phénomène est réversible, et les électrons peuvent le réabsorber, on parle alors de *Bremsstrahlung inverse*. Pour ces raisons, seul un fond continu est généralement observable dans les 100 premières nanosecondes après interaction. Le second phénomène devient « visible » uniquement lorsque le plasma s'est détendu et n'est plus optiquement dense. Il s'agit des désexcitations atomiques ou ioniques provoquées par la transition d'un électron lié à un état d'énergie donné vers un autre niveau d'énergie. Ce rayonnement se présente ainsi sous forme d'un spectre de raies d'émission. Il permet de remonter à de nombreux paramètres tels que la nature des espèces présentes et parfois leur température, selon les niveaux excités. Ce rayonnement n'est pas limité aux seuls ions et atomes

présents dans le plasma, certaines molécules ayant également des spectres caractéristiques dans le visible, tels les C_2 [121, 122] ou C_3 [110]. Il est notable que certaines espèces, particulièrement les neutres, peuvent être générées dans des états où leur émission atomique est faible ou inexistante [55], prévenant toute détection par observation optique passive.

L'émission optique peut être captée par imagerie directe [9, 58, 59, 94, 108] afin de caractériser les propriétés d'expansion du panache. En tirant profit d'appareils à haute résolution temporelle (quelques nanosecondes), cette méthode permet également d'obtenir des données sur la vitesse d'expansion du plasma. L'ajout de filtres optiques [44, 48, 121] permet dans certains cas d'observer l'expansion d'une espèce particulière.

L'analyse spectroscopique du plasma (LIBS, Laser Induced Breakdown Spectroscopy), résolue temporellement, permet une observation fine des propriétés du plasma et de son évolution [55, 63, 113]. Celle-ci peut également être résolue selon une dimension spatiale permettant la localisation des espèces par rapport à la surface de la cible [37, 58], ou par rapport à l'axe d'éjection [109].

1.4.3.2 Nanoparticules

Les nanoparticules sont étudiées via divers procédés que nous allons ici distinguer en deux catégories selon qu'ils reposent sur des méthodes non optiques ou optiques.

1.4.3.2.1 Analyse non-optique

La spectrométrie de masse en temps de vol est utilisée depuis une vingtaine d'années pour analyser la composition de panaches d'ablation laser [4, 123]. Les espèces présentes dans le plasma d'ablation sont soumises à un champ électrique constant, qui fournit la même énergie cinétique aux espèces de même charge, donc de même ionisation. Ces particules frappent ensuite un détecteur. En analysant le temps entre la génération et la réception des particules, et connaissant la tension d'accélération, il est possible de discriminer celles-ci en fonction de leurs rapports m/z , avec m leur masse, z leur charge. Cette méthode est également référencée en tant que spectrométrie de masse par ionisation laser (Laser Ionization Mass Spectrometry, LI-MS) [4], et peut servir à l'analyse du matériau composant la cible plutôt que les propriétés du panache d'ablation.

Les espèces au moins une fois ionisées par l'interaction laser peuvent être distinguées sans difficulté avec des écarts de masse très importants. La technique TOF-MS s'est révélée essentielle à l'analyse du panache d'ablation laser des matériaux supraconducteurs [4, 123], de composés ferroélectriques complexes [124, 125] ou de matériaux isolants [126], pour lesquels se forment des clusters de dimensions variables. Il est également possible de sélectionner des espèces en plaçant l'appareil de détection perpendiculairement à l'axe d'éjection [124]. Dans cette configuration, en modifiant le délai entre la génération d'ions et l'enclenchement de la tension d'accélération, il est possible de déterminer la vitesse des espèces [29].

La spectrométrie de masse en temps de vol possède néanmoins deux inconvénients importants pour l'analyse des nanoparticules du panache d'ablation. D'une part, il s'agit d'une méthode adaptée à la détection de clusters ne dépassant pas la centaine d'atomes, qui se révèle peu compatible avec l'observation d'objet ayant quelques centaines de nanomètres de diamètre comme observé en PLD. D'autre part, elle ne permet pas l'observation directe des espèces neutres générées par l'ablation. Ce problème peut être corrigé par des techniques telle l'ionisation post ablation (post ablation ionization, PAI) [4], les neutres étant réexcités par

un laser de sonde pulsé passant parallèlement à la surface du matériau ablaté. Toutefois, de telles techniques modifient inmanquablement la dynamique du panache.

Les nanoparticules générées par ablation laser peuvent également être analysées via des appareillages plus communs, basés sur les analyseurs différentiels de mobilité (Differential Mobility Analyser, DMA), par exemple les mesureurs de particules par analyse de mobilité (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) [127]. Ces appareils fournissent un diagnostic rapide et précis de la distribution en taille des nanoparticules. Ils possèdent un intervalle d'analyse limité, mais plusieurs peuvent être utilisés pour disposer de différents calibres. En revanche, les mesures doivent se faire à pression ambiante pour en assurer le fonctionnement.

Plus récemment, l'analyse par diffusion des rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) s'est révélée efficace à ces échelles de temps et de résolution, que ce soit dans l'air [128] ou en milieu liquide [129]. Un faisceau de rayons X monochromatique traverse le panache d'ablation, où il est faiblement diffusé par les objets subatomiques et leurs réseaux cristallins. Un détecteur résolu spatialement et placé en vis-à-vis de la source X collecte le faisceau et permet donc de connaître l'angle et la quantité de photons X diffusés. Afin d'obtenir un signal suffisant malgré des densités volumiques faibles, ces expériences utilisent des rayonnements synchrotrons, ainsi qu'un nombre important d'acquisitions.

À partir des données obtenues, il est possible de remonter à de nombreuses propriétés des nanoparticules, en particulier leur distribution en taille, mais aussi leurs propriétés de surface et cristallines. L'utilisation de modèles mathématiques adaptés permet d'obtenir des résultats conformes aux observations *ex situ* tout en apportant un éclairage sur le processus de formation de ces entités [128]. La compréhension de ce phénomène est améliorée par l'utilisation de sources X pulsées [129] de faible durée d'impulsion (100 ps) pouvant sonder le panache d'ablation à différents délais après l'interaction.

1.4.3.2.2 Analyse optique

Il existe de très nombreuses méthodes optiques de diagnostic des propriétés des nanoparticules dans les panaches d'ablation laser [130]. Typiquement, celles-ci sont repérables via trois phénomènes distincts : l'émission, l'absorption et la diffusion.

L'observation de l'émission optique des nanoparticules est la méthode la plus directe pour les détecter. Étant donnée leur température, les nanoparticules présentent une émission de corps noir dans le visible. Elles peuvent donc être distinguées par imagerie directe [58, 59, 94, 108], via l'utilisation de caméras ultrarapides intensifiées. En particulier lors de l'utilisation de lasers femtoseconde, ces nanoparticules sont très nettement séparées spatialement et temporellement de la composante atomisée. Leur émission ne devient visible que quelques microsecondes après interaction, quand l'émission atomique disparaît en quelques centaines de nanosecondes. Il est ainsi possible de mesurer la vitesse d'expansion du nuage.

En positionnant la caméra à la sortie d'un spectrographe, il est possible d'observer le spectre de cette émission. Celui-ci est généralement continu et associé à un rayonnement de corps noir [58, 59, 94]. Il permet de remonter à la température de deux façons distinctes. D'abord par la loi du déplacement de Wien [94], la longueur d'onde du maximum d'émission des nanoparticules λ_{max} est directement corrélée à la température T via la formule :

$$\lambda_{max} = \frac{\sigma}{1,2.T} \quad (1.9)$$

Où $\sigma = 2,898.10^{-3}$ m.K est la constante de Wien. Le facteur 1.2 est un correctif dû au faible rayon des nanoparticules par rapport à leur longueur d'onde d'émission, utilisé par GROJO *et al.* dans [94].

La faiblesse de l'émission des nanoparticules engendrant un mauvais rapport signal sur bruit, le pointage du maximum d'émission peut se révéler imprécis. Il s'agit alors de remonter à la loi de Planck qui régit l'émission de corps noir et lie l'intensité rayonnée et la longueur d'onde via :

$$I(\lambda) \propto \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (1.10)$$

avec I l'intensité rayonnée, λ la longueur d'onde, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, k_B la constante de Boltzman et T la température. Une régression appropriée permet alors d'exploiter tous les points du spectre pour obtenir des températures de l'ordre de 4000 K pour des clusters graphitiques [110] et quelques 2000 K pour de l'or ou du silicium [12].

Les théories optiques régissant l'absorption et/ou la diffusion de la lumière par les nanoparticules sont connues depuis longtemps [130, 131]. Pour les particules sphériques de toutes tailles, la théorie de Mie offre une solution classique à qui veut évaluer la diffusion d'une source lumineuse.

Dans le cas de matériaux macroscopiques, de tailles très supérieures à la longueur d'onde, c'est la composition chimique et/ou ses propriétés cristallines qui définissent ses différents spectres d'absorption et/ou de diffusion.

Dans le cas de particules de tailles très inférieures à la longueur d'onde, c'est au contraire leur taille qui régit le spectre d'absorption. Dans ce cas, il est possible d'utiliser l'approximation de Rayleigh, et l'intensité diffusée est alors proportionnelle à $r^{-2} \cdot \lambda^{-4}$ avec λ la longueur d'onde étudiée. En particulier, cette approximation permet d'expliquer la couleur bleue du ciel en faisant intervenir la diffusion de la lumière solaire par des molécules d'air. La diffusion Rayleigh a pu être utilisée en diverses occasions durant l'étude des plasmas [130], en particulier dans le cadre de l'ablation laser femtoseconde [26] ou nanoseconde [132]. Ces dispositifs permettent de localiser précisément le lieu de formation des nanoparticules, mais nullement de se renseigner sur leurs tailles, hormis pour vérifier qu'elles respectent le critère de Rayleigh.

Les nanoparticules produites par ablation femtoseconde ont généralement une taille de l'ordre des longueurs d'onde visibles et proche-UV, ou inférieures. De ce point de vue, elles se situent entre le critère de Rayleigh et les matériaux microscopiques. Aux longueurs d'onde UV-visible, les spectres d'absorption et de diffusion de ces nanoparticules deviennent extrêmement dépendants du rayon de la particule. L'acquisition du spectre d'extinction devient une manière viable de les examiner *in situ*. Il est en outre possible de calculer la section d'extinction d'une nanoparticule donnée en connaissant les propriétés du matériau étudié [131] (en particulier son indice optique). Celle-ci s'écrit sous la forme :

$$C_{ext}(m, x, k) = \frac{2\pi}{k^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(a_n(m, x) + b_n(m, x)) \quad (1.11)$$

Où m est l'indice relatif (rapport entre l'indice optique de la particule et celui du milieu environnant) et x le paramètre de taille (produit du nombre d'onde et du rayon de la particule). a_n et b_n sont appelés coefficients de diffusion, et s'expriment à partir des fonctions de *Riccati-Bessel* d'ordre n et leurs dérivées. Cette décomposition provient de l'approche par la théorie de Mie, qui décompose le problème en séries sphériques.

La mesure du spectre d'extinction des nanoparticules fournit ainsi de plus amples renseignements. L'expérience consiste généralement à envoyer un faisceau de lumière polychromatique collimaté à travers le nuage de particules et à récolter l'énergie transmise au moyen d'un spectrographe. Cela a été fait durant la génération de nanotubes de carbone par évaporation laser nanoseconde [133] dans un four à haute température.

La figure 1.14 issue de [133] donne les résultats obtenus en analysant le nuage de nanotubes de carbone 1 ms après impact laser dans le four. Il est possible d'en déduire un rayon de 80 nm pour la figure (b) et de 20 nm pour la figure (c). Ceci illustre la possibilité de discriminer différentes panaches d'ablation en fonction de la taille des nanoparticules qui les composent. De plus, ces résultats corroborent les observations effectuées *ex situ* par la même équipe [133–135].

L'étude de l'extinction des nanoparticules se révèle particulièrement adaptée dans le cas de l'étude des nanoparticules produites par ablation dans un liquide [118, 136–139]. Lors de la formation de suspensions colloïdales, la quantité de nanoparticules produites facilite en effet le processus expérimental.

Les pics d'absorption observés pour les métaux sont généralement associés à l'absorption due aux modes de résonance plasmon de la particule. À cause des limitations imposées à ces modes par la réduction de la taille de la nanoparticule [131], ces pics permettent de remonter à ses dimensions. L'étude a typiquement été pratiquée sur l'or [138]. Il est alors possible de contrôler rapidement à la fois la quantité de nanoparticules produites (intensité d'extinction) et leur évolution en taille (position du pic) lorsque les paramètres d'ablation changent [118]. La résonance plasmon de l'aluminium a également été utilisée en milieu liquide pour caractériser les nanoparticules générées par ablation laser [136, 137].

Ces effets de résonance sont également utilisés dans la caractérisation des nanoparticules à structure coeur-coquille obtenues par ablation dans les liquides. Du spectre d'extinction peuvent en effet ici être

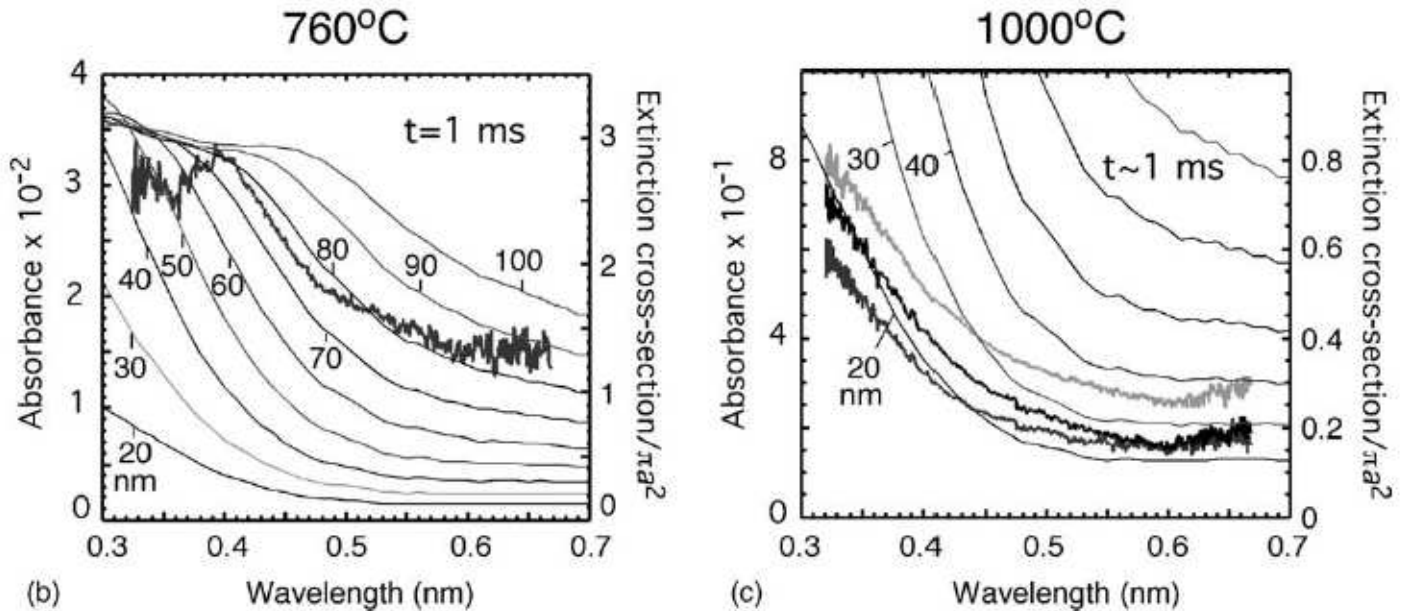


FIGURE 1.14 – Spectre d'absorption obtenu expérimentalement 1 ms après impact laser (en gras) et sections d'extinction calculées sur la base de la théorie de Mie pour des particules sphériques de différents rayons pour une température de (b) 760 °C et (c) 1000 °C. Figure issue de [133].

déduites les tailles relatives de l'enveloppe et du noyau [139]. Comme dans [133] cela repose sur la comparaison avec un spectre théorique calculé via la théorie de Mie et l'utilisation du modèle de Drude pour l'argent [139] ou l'aluminium [140].

Enfin, une dernière méthode d'observation *in situ* repose sur la photoluminescence, induite par laser, des nanoparticules du panache. Elle peut être neutre [141] ou destructive [142], reposant alors sur la décomposition de clusters en éléments fluorescents. L'information déduite est la position du nuage de nanoparticules au cours du temps.

Toutes ces méthodes présentent un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. Ce travail a pour but de pouvoir déterminer *in situ* la taille des nanoparticules du panache d'ablation laser dans des conditions de PLD. Idéalement, ce sont les méthodes optiques non-invasives qui se révèlent les plus adaptées. Il devient en effet possible de réaliser un dépôt tout en observant le panache et il n'est pas nécessaire de modifier le dispositif entre les conditions de dépôt et les conditions d'observation *in situ*. C'est alors l'extinction optique qui semble la plus adaptée à la détermination de la distribution en taille des nanoparticules. L'étude du spectre d'extinction permet en effet de s'affranchir de la quantité totale de nanoparticules produites dans la détermination de leurs dimensions.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'impact de l'utilisation de lasers femtoseconde sur le processus de dépôt par ablation laser pulsé. Les propriétés particulières des couches obtenues pour ce régime proviennent de la génération d'un panache d'ablation propre issu de mécanismes d'ablation particuliers. Toutes les composantes de ce panache s'expliquent par les températures atteintes à différentes profondeurs du matériau à la fin du chauffage isochore induit par l'irradiation, l'énergie se relaxant alors via des processus très différents (vaporisation, fragmentation, ébullition et spallation). La modification de la répartition temporelle de l'énergie laser permet, en jouant sur la profondeur d'absorption, de modifier la température et les pressions atteintes, fournissant ainsi théoriquement un contrôle très fin de l'intensité de ces différents processus et des quantités de matière concernées par chacun. Ce contrôle peut être atteint par l'utilisation de doubles impulsions, d'impulsions de longueurs variables ou la mise en forme temporelle des impulsions laser. Cette dernière méthode autorise en outre la mise en place de boucles d'optimisation qui permettent de rechercher à maximiser tel ou tel phénomène. Dans ce cadre, il est essentiel d'obtenir un diagnostic clair et rapide des différentes espèces présentes dans le panache d'ablation et de leurs propriétés. La principale difficulté de cette étude est la taille nanométrique ou sub-nanométrique des espèces concernées. Les méthodes optiques reposent notamment sur les propriétés d'émission (pour les espèces atomiques et les nanoparticules) et d'extinction (pour les nanoparticules) qui permettent de remonter à la quantité, la vitesse et la taille des espèces présentes. La forte dépendance entre les couches obtenues et la nature du panache d'ablation permet alors d'imaginer un contrôle des propriétés des dépôts par la mise en forme temporelle des impulsions laser.

Chapitre 2

Moyens expérimentaux

2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de décrire les différents outils, tant physiques que numériques, employés lors des différentes manipulations effectuées. La première partie explicitera la réalisation des impulsions laser mises en forme temporellement. Cela passe par la génération d'impulsions femtoseconde d'énergie proche du millijoule via les deux lasers employés au laboratoire. La mise en forme est effectuée au moyen d'un modulateur spatial de lumière pour le séquençage précis de formes temporelles complexes, du désalignement des réseaux de compression en sortie de laser pour l'élargissement des impulsions, ou d'un interféromètre de Michelson pour la réalisation de doubles impulsions. La caractérisation peut s'effectuer au moyen de dispositif de cross-corrélation, auto-corrélation et FROG (Frequency Resolved Optical Gating). Ensuite, nous aborderons la description de la chambre d'interaction dans laquelle ont lieu l'ablation laser et le dépôt de couches minces dans des conditions de vide poussé, avec une attention particulière à l'étalonnage des différents paramètres de l'ablation. Dans un troisième temps seront étudiés les dispositifs d'analyse optique du panache. Il s'agira d'abord de l'acquisition du spectre émission du panache d'ablation résolue spatialement et temporellement, puis de la réalisation d'une manipulation d'extinction de la lumière par les nanoparticules du panache d'ablation. Enfin, nous aborderons les différentes méthodes d'analyse *ex situ* employées pour la caractérisation des zones irradiées par le laser ainsi que des couches minces réalisées.

2.2 Laser femtoseconde assisté d'une mise en forme temporelle des impulsions

Nous allons maintenant décrire la production d'impulsion femtoseconde, leur mise en forme ainsi que les dispositifs d'analyse de cette mise en forme.

2.2.1 Génération des impulsions femtoseconde

Les deux lasers femtoseconde disponibles pour des applications de PLD sont constitués des mêmes éléments :

- Un oscillateur femtoseconde qui génère des impulsions ultrabrèves d'énergie relativement faible ($\sim \text{nJ}$) à haute fréquence ($\sim \text{MHz}$) et à une longueur d'onde de 800 nm.
- Un laser de pompe générant des impulsions nanoseconde à une longueur d'onde de 532 nm et une cadence de 1 kHz.
- Un étage d'amplification permettant d'amplifier les impulsions produites par l'oscillateur au moyen du laser de pompe.

Les diverses propriétés des deux lasers sont résumées dans le tableau 2.1. La figure 2.1 décrit l'organisation des différents éléments constituant les lasers amplifiés utilisés dans ce travail.

Le milieu actif des oscillateurs femtoseconde utilisés ici est constitué d'un barreau de Ti:Saphir. Son pompage optique est exécuté au moyen d'une diode Verdi au Nd:YVO_4 dont l'émission centrée autour de 1064 nm est ramenée à 532 nm par un cristal doubleur (LBO), longueur d'onde optimale pour le pompage des cristaux de Ti:Saphir. La réalisation d'impulsions ultra-brèves repose sur la compensation entre deux phénomènes optiques : la dispersion en longueur d'onde et l'effet Kerr.

Laser	Élément	Durée d'impulsion	Fréquence	Énergie	Longueur d'onde (nm)
Thalès CONCERTO	Oscillateur Vitesse	100 fs	80 MHz	3.13 nJ	800 nm
	YLF	8 ns	1 kHz	16 mJ	527 nm
	Amplificateur	150 fs	1 kHz	1 mJ	800 nm
Coherent LEGEND Elite	Oscillateur Mantis	30 fs	80 MHz	6.25 nJ	800 nm
	Évolution	8 ns	1 kHz	20 mJ	527 nm
	Amplificateur	35 fs	1 kHz	4 mJ	800 nm

TABLE 2.1 – Caractéristiques des lasers employés.

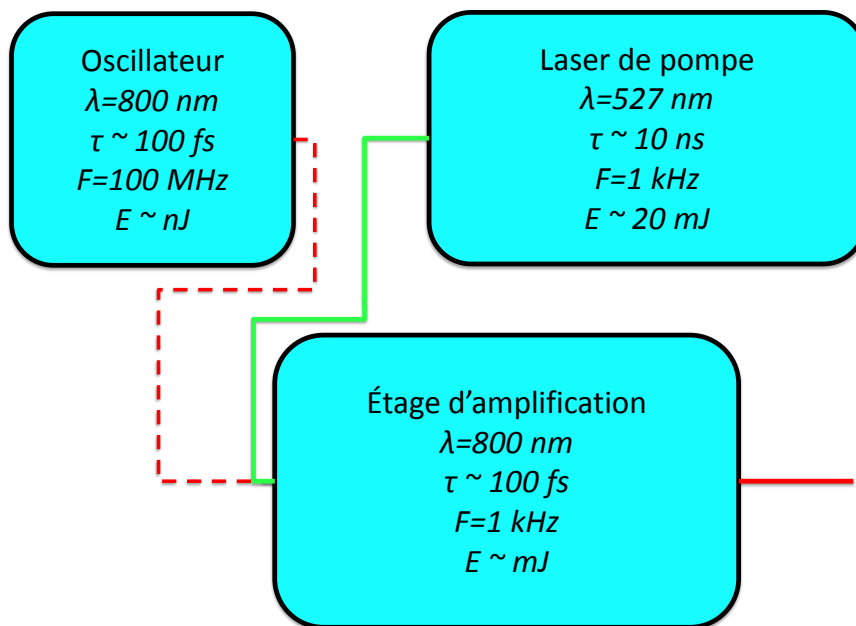


FIGURE 2.1 – Schéma de principe des systèmes d'amplification femtoseconde utilisés.

D'un côté, la dispersion vient de la dépendance de l'indice du milieu à la longueur d'onde utilisée. Ainsi, la valeur de l'indice peut varier avec la longueur d'onde. Dans le cas d'une dispersion dite normale, l'indice diminue avec la longueur d'onde, et les basses longueurs d'onde sont les plus ralenties lors de leur passage dans le cristal. Dans le cas d'une dispersion anormale, c'est l'inverse, l'indice augmente avec la longueur d'onde, et ce sont les grandes longueurs d'onde qui sont ralenties. Dans le cas d'une impulsion courte se déplaçant dans un milieu à dispersion anormale tel que le Ti:Saphir, le front de l'impulsion est donc décalé vers les hautes fréquences alors que sa queue est décalée vers les basses fréquences.

De l'autre côté, l'effet Kerr caractérise la variation de l'indice d'un milieu soumis à un fort champ électrique. Nous parlerons ici d'effet Kerr optique dans la mesure où c'est le champ lumineux intense qui est responsable de cette variation d'indice. Celle-ci est alors proportionnelle à l'irradiance, elle-même proportionnelle au carré du champ électrique. Dans le cas de la propagation d'une impulsion gaussienne, ce phénomène a deux conséquences principales. D'abord il induit une auto-focalisation du faisceau. En effet, l'indice optique augmente plus au centre du faisceau que sur ses bords. Ce gradient d'indice joue le même rôle qu'une lentille et concentre l'énergie au centre du cristal. Ensuite l'effet Kerr provoque l'auto-modulation de phase. Lors du passage d'une impulsion dans un milieu à effet Kerr, le front de l'impulsion est décalé vers les basses fréquences alors que la queue de l'impulsion est décalée vers les hautes fréquences.

Pour une énergie laser suffisante, la compensation de la dispersion anormale par l'automodulation de phase permet donc de conserver des impulsions de faible durée dans le milieu amplificateur. Il s'agit alors de favoriser les modes impulsionsnels de fortes énergies lors de la création du signal laser. Cela est possible grâce au phénomène d'autofocalisation, qui modifie le trajet optique des impulsions de fortes énergies dans la cavité laser. Il est alors question d'optimiser la cavité laser pour que le trajet optique des modes impulsionsnels soit privilégié.

L'objectif est ainsi d'exploiter trois propriétés du Ti:Saphir : une dispersion anormale, l'effet Kerr optique, et un potentiel effet LASER à 800 nm pompé à 532 nm.

Le signal issu de l'oscillateur est envoyé vers l'étage d'amplification où il est rejoint par le laser de pompe. Pour les deux lasers de pompe utilisés dans ce travail, le milieu utilisé est constitué de Nd:YLF de longueur d'onde de transition laser 1053 nm. Le pompage est assuré par des lampes flashes (sur le CONCERTO) ou des diodes (sur le LEGEND). Un système de Q-switch produit des impulsions de quelques ns de durée, cadencées à 1 kHz et d'une vingtaine de mJ d'énergie chacune. La longueur d'onde de sortie, 527 nm, est obtenue par doublage de fréquence. Celle-ci est optimale pour le pompage des cristaux de Ti:Saphir destinés à amplifier les impulsions laser femtoseconde centrées à 800 nm. Toutefois, le signal de l'oscillateur ne peut être directement amplifié par le signal de pompe.

En effet, la puissance crête d'impulsions femtoseconde de quelques mJ d'énergie telles qu'on veut les obtenir est de l'ordre de 10^9 à 10^{10} W, dépassant le seuil d'endommagement des milieux amplificateurs utilisés. Le système repose alors sur le principe de l'amplification à dérive de fréquence [7]. Des réseaux de diffraction à l'entrée de l'amplificateur dispersent le signal femtoseconde en fréquence, afin d'étirer temporellement les impulsions et de réduire leur puissance crête. L'amplification peut alors se faire sans danger. Un compresseur composé de réseaux dont l'alignement est contrôlable électriquement permet de revenir au signal « Fourier-limité », c'est-à-dire de durée d'impulsion la plus courte possible, en fin de parcours de l'impulsion laser.

Le désalignement de ce dernier étage de compression permet en outre d'élargir très fortement la durée d'impulsion du laser après amplification. C'est en particulier cette méthode qui sera utilisée pour

obtenir des impulsions plus longues, jusqu'à une dizaine de picosecondes, sur le laser LEGEND dans le chapitre 4 (page 69).

Dans les deux cas, l'éjection de l'impulsion amplifiée par le laser est effectuée au moyen de cellules de Pockels contrôlées informatiquement. Des programmes fournis par les constructeurs permettent de sélectionner le nombre de tirs à effectuer ainsi que leur cadence (1 kHz au maximum, ou une fraction de cette fréquence).

2.2.2 Mise en forme temporelle des impulsions

Au début de ce travail de thèse, la mise en forme temporelle des impulsions laser était réalisée au moyen du dispositif de modulation de phase installé sur le laser CONCERTO. Le passage vers le laser LEGEND, qui présentait des meilleures stabilité et qualité de faisceau ainsi que des durées d'impulsion plus brèves, a conduit à recréer pour celui-ci un dispositif de génération de doubles impulsions. Nous allons d'abord décrire ce système, relativement simple, puis nous aborderons la mise en forme plus complexe.

2.2.2.1 Doubles impulsions

La séparation de l'impulsion produite par le dispositif laser en deux impulsions ayant chacune la moitié de l'énergie d'origine et séparées par un délai contrôlable a été réalisée à plusieurs reprises dans les cadres de l'ablation laser en régime ultrabref [37, 38] ainsi que du dépôt par ablation laser pulsé [51]. Ces travaux utilisent généralement une disposition en interféromètre de Michelson dont nous nous sommes inspirés, présentée sur la figure 2.2.

L'impulsion entrante dans le dispositif est divisée en deux impulsions de même énergie par la lame séparatrice placée selon un angle de 45° avec l'axe du faisceau laser. Les deux faisceaux ainsi créés sont

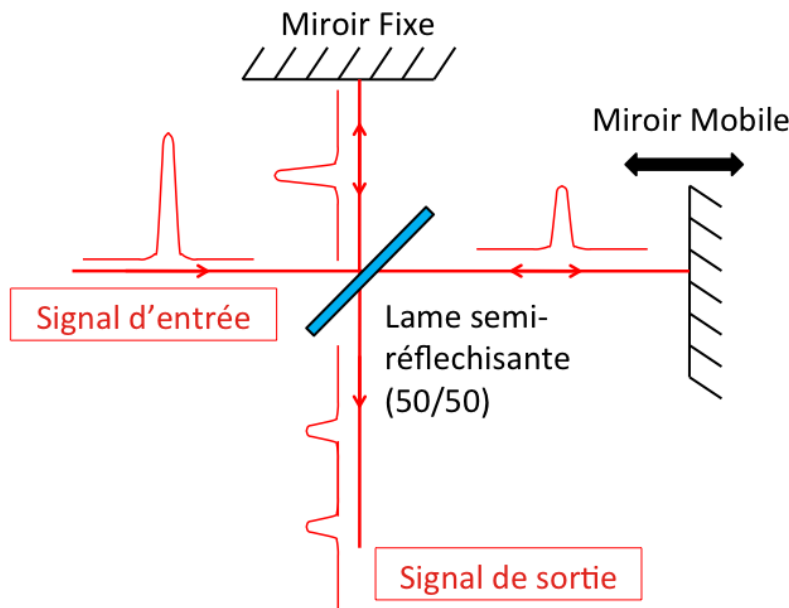


FIGURE 2.2 – Dispositif de génération de doubles impulsions de délai variable.

renvoyés par des miroirs vers la lame, qui va les réunir en un seul faisceau sortant du dispositif (à noter qu'un signal identique est renvoyé le long de l'axe d'entrée du faisceau laser). Le miroir mobile du dispositif est fixé sur une platine micrométrique, permettant de contrôler précisément la différence de chemin optique entre les deux bras de l'interféromètre. Il s'agit d'une platine M404.8PD autorisant un déplacement de 200 mm, ce qui donne la possibilité d'atteindre des délais entre les impulsions supérieurs à la nanoseconde. Le déplacement minimal possible de $0.25 \mu\text{m}$ permet de créer sans difficulté des délais précis de quelques centaines de femtosecondes, qui sont les délais minimaux pouvant intéresser notre étude.

Il reste à préciser que pour revenir à une utilisation simple du laser femtoseconde sans double impulsion, il est nécessaire d'obturer un bras de l'interféromètre ou de passer par un chemin optique différent. En effet, lorsque l'écart entre les bras devient faible, pour des délais entre les impulsions inférieurs à 300 fs, des franges d'interférence apparaissent. Cela permet d'optimiser l'alignement du dispositif en les faisant disparaître en totalité. Toutefois, le moindre déplacement du bras mobile et son retour à l'origine peut engendrer de nouvelles, induites par le roulis et le balancement de la platine micrométrique. L'imprécision du retour à l'origine de la platine peut également engendrer des franges d'interférence à l'infini. Il apparaît donc plus simple de n'utiliser qu'un seul bras de l'interféromètre lorsque l'on veut disposer d'une impulsion unique plutôt que de se livrer à des réglages longs et fastidieux à chaque fois. Du fait de la séparation temporelle des impulsions lorsque les bras ne sont pas équidistants de la séparatrice, ces franges n'apparaissent plus lors de la réalisation de doubles impulsions.

Afin de vérifier que les micro-variations angulaires de la platine ne créent pas une divergence trop importantes entre les trajets suivis par chaque impulsion, des mesures d'impact en situation de dépôt ont été effectuées. Celles-ci montrent un bon recouvrement entre les impacts engendrés par les deux impulsions successives, ceux-ci ne pouvant être distingués au microscope optique lorsque le déplacement de la platine ne dépasse pas 50 mm. Au delà de cette distance, un réalignement des deux faisceaux doit être effectué. Il suffit alors généralement de les projeter sur un plan après un trajet optique maximisé (une dizaine de mètres) afin de retrouver un bon recouvrement des impacts.

2.2.2.2 Mise en forme temporelle des impulsions laser par synthèse de Fourier

Il est maintenant question de contrôler plus finement la distribution temporelle de l'énergie des impulsions laser ultra-brèves, avec comme objectif la possibilité de générer des formes temporelles arbitraires. Ici, nous nous intéresserons aux méthodes de synthèse de Fourier décrites par A. M. WEINER [34].

Aux échelles de temps considérées, femtoseconde et picoseconde, il n'est pas possible d'influer sur la forme temporelle des impulsions laser par des méthodes électroniques ou mécaniques agissant sur des temps beaucoup plus longs. Face à ces limitations ne restent que des méthodes indirectes de modification de la forme temporelle des impulsions. Il s'agit de réaliser un filtrage dans l'espace des fréquences. Si l'on considère un tel filtre de réponse impulsionnelle $h(t)$, un signal entrant $e_{in}(t)$ et un signal de sortie $e_{out}(t)$, la relation suivante apparaît :

$$e_{out}(t) = h(t) * e_{in}(t) \quad (2.1)$$

où $*$ est l'opérateur de convolution et t le temps. Ceci se traduit dans l'espace fréquentiel par :

$$E_{out}(\nu) = H(\nu) \times E_{in}(\nu) \quad (2.2)$$

où E_{out} , E_{in} et H sont les transformées de Fourier de h , e_{in} et e_{out} .

Si l'on approche le signal d'entrée du système, l'impulsion femtoseconde, à une distribution de Dirac, le signal de sortie devient identique à $h(t)$, la forme temporelle de l'impulsion souhaitée. Le problème se résume alors à calculer le filtre fréquentiel $H(\nu)$ transformée de Fourier de $h(t)$.

Le filtrage de l'impulsion dans le domaine fréquentiel est réalisé au moyen d'un modulateur spatial de lumière placé dans la configuration du masque de phase sur la figure 2.3 issue de [34]. Il s'agit d'un montage 4f classique, le masque de phase se situant aux foyers de deux lentilles identiques. Le faisceau est dispersé en longueur d'onde (donc en fréquence) sur un premier réseau de diffraction au foyer objet de la première lentille. Le réseau au foyer image de la seconde lentille permet de recollimater le faisceau afin que le dispositif soit à dispersion nulle.

Le fonctionnement du masque de phase repose sur des variations locales d'indice optique ou d'épaisseur permettant de ralentir ou d'accélérer certaines fréquences les unes par rapport aux autres. Le modulateur spatial de lumière utilisé dans ce travail est un Jenoptik SLM-S640, constitué d'un écran de 640 pixels de cristaux liquide alignés horizontalement. L'indice optique de chaque pixel est contrôlé informatiquement en modifiant la tension qui lui est appliquée.

Ce système permet donc un contrôle en théorie absolu de la forme temporelle des impulsions laser. Le masque de phase à appliquer peut être calculé directement à partir de la forme temporelle voulue en utilisant la transformée de Fourier.

Une première limite est l'échantillonnage de la réponse fréquentielle souhaitée $H(\nu)$ par les 640 pixels du modulateur spatial de lumière. Chaque pixel contrôle en réalité un intervalle de fréquence $\delta\nu$. Cela provoque un phénomène d'aliasing et se traduit dans le domaine temporel par l'apparition de répliques impulsionnelles $h(t - n/\delta\nu)$ avec n entier relatif. La fonction d'enveloppe de ces répliques est $\text{sinc}(\pi\delta\nu t)$, nulle

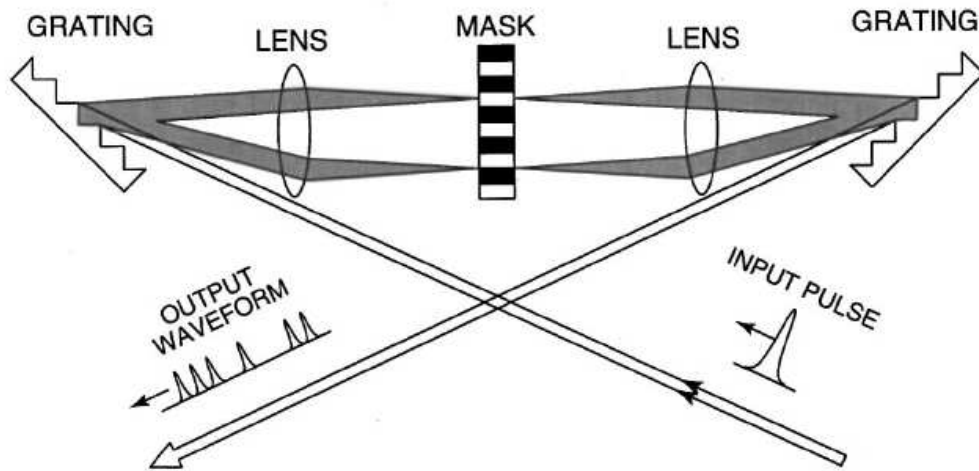


FIGURE 2.3 – Dispositif élémentaire pour la mise en forme temporelle des impulsions laser par transformée de Fourier (issu de [34]).

pour $t = (2n + 1)/\delta\nu$. Pour éviter tout recouvrement et favoriser la reproduction de la forme d'impulsion souhaitée, il apparaît donc nécessaire de travailler sur un intervalle temporel Δt tel que $\Delta t \ll 1/\delta\nu$. Cela représente une première limite temporelle.

Cependant, même avec un masque de phase de résolution infinie, ce sont les propriétés optiques du montage qui limitent l'intervalle de temps sur lequel il est possible d'agir. En effet, dans un montage $4f$ tel que celui employé, les hautes fréquences spatiales sont celles qui passent le plus loin du foyer optique des lentilles. Ici, ces fréquences correspondent également aux hautes fréquences spectrales. La possibilité d'intervenir sur ces fréquences est alors limitée par la taille du masque de phase et la largeur du faisceau laser utilisé. Cela entraîne une limitation de la résolution du filtre fréquentiel réalisé, et donc de la fenêtre temporelle totale utilisable.

À cause de ces limitations, le dispositif expérimental employé permet d'intervenir sur une plage temporelle d'environ 20 ps. La résolution temporelle du signal est elle directement reliée à l'étendue du spectre en fréquence utilisable, définie par la largeur totale du spectre des impulsions laser, et limitée par la bande passante en fréquence des différentes optiques utilisées. Ici, les optiques ont une bande passante suffisante pour ne pas limiter l'impulsion femtoseconde générée par le CONCERTO. Celle-ci est Fourier-limitée, c'est-à-dire qu'elle est déjà la plus courte possible pour sa bande spectrale. La résolution temporelle du signal est donc égale à la durée des impulsions laser de 150 fs.

Ce dispositif est intercalé entre l'oscillateur Vitesse et l'étage d'amplification du laser Concerto, afin de limiter la puissance vue par les cristaux liquides. C'est ainsi le signal déjà mis en forme qui est amplifié par le laser.

2.2.3 Caractérisation de la forme temporelle des impulsions laser

Maintenant que sont disponibles des moyens de modifier la distribution temporelle de l'énergie laser, il s'agit de contrôler cette distribution. Étant donnée la brièveté des phénomènes considérés, les mesures faisant appel à un traitement électronique du signal sont inadaptées. Trois méthodes optiques ont été utilisées : l'auto-corrélation, la corrélation croisée et la FROG (Frequency Resolved Optical Gating).

Pour expliquer le fonctionnement des deux premières méthodes, il est possible de s'appuyer sur la figure 2.4 représentant le dispositif de corrélation mis en place sur le laser CONCERTO. L'autocorrélation présente un certain nombre de limites pour la mesure d'un signal, provenant du fait que plusieurs signaux, symétriques entre eux par exemple, peuvent posséder une même figure d'autocorrélation. Cela ne pose pas de problèmes pour des impulsions de forme temporelle simple, comme des gaussiennes correspondant à l'impulsion non mise en forme issue de la plupart des lasers femtoseconde. En revanche, lorsqu'il est question de mesurer des formes temporelles complexes telles que celles produites via la modulation de phase mise en place, il devient intéressant d'utiliser la corrélation croisée avec une référence se rapprochant de la distribution de Dirac.

Ici, cette référence est créée grâce à la mise en place d'une ligne à retard ne passant pas par le dispositif de mise en forme temporelle des impulsions. Ainsi, ce sont deux signaux distincts séparés par quelques centaines de picosecondes qui sont amplifiés successivement : une impulsion mise en forme et une impulsion gaussienne de référence. La configuration Michelson du corrélateur permet, en ajustant le bras mobile, de faire interférer ces deux signaux. Toutefois, l'un des trajets optiques est décalé spatialement. Cela

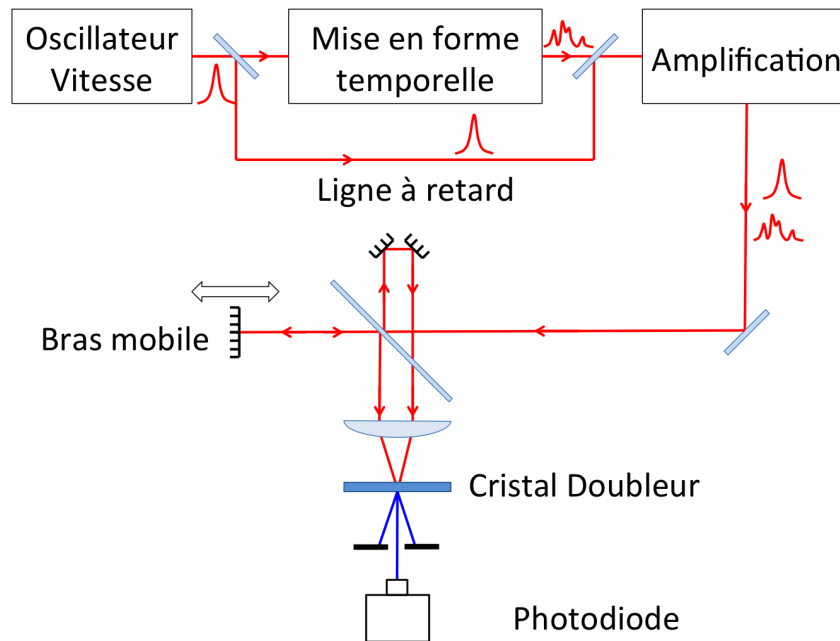


FIGURE 2.4 – Dispositif de corrélation mis en place sur le laser CONCERTO.

permet, par l'utilisation d'une lentille convergente, que les faisceaux ne soient pas colinéaires en arrivant sur le cristal BBO de doublage de fréquence.

Le cristal va engendrer trois réponses doublées en fréquence [143]. Les deux premières correspondent au doublage en fréquence de chacun des faisceaux. Elles se propagent de manière colinéaire à ceux-ci. Elles seront filtrées par un diaphragme. Le long de la bissectrice entre les deux faisceaux apparaît un signal doublé en fréquence correspondant à l'intégrale du produit des deux signaux. C'est l'intensité de cette réponse qui est enregistrée par la photodiode. La répétition de l'acquisition au fur et à mesure de micro-déplacements de la platine micrométrique du bras mobile permet ainsi de reconstruire le signal de corrélation croisée entre les deux impulsions.

Afin d'obtenir un signal d'autocorrélation via ce dispositif, il suffit de supprimer la ligne à retard et de régler le bras mobile afin de faire interférer l'impulsion avec elle-même. C'est cette méthode qui est employée dans les autocorrélateurs commerciaux tel celui qui a été utilisé pour mesurer la durée d'impulsion et les doubles impulsions sur le laser LEGEND (Autocorrélateur APE Pulse Check). Celui-ci était suffisant dans la mesure où toutes les impulsions produites par ce laser étaient gaussiennes. De plus, les doubles impulsions créées possédant la même énergie (contrôlable sur chaque bras par un mesureur de puissance), il n'y avait pas d'ambiguïtés créées par l'absence de symétrie des formes utilisées.

Étant données les durées des impulsions produites par le LEGEND (< 50 fs), des dispositifs de mesures plus précis s'avèrent nécessaires afin de mesurer la durée des impulsions laser et de vérifier leur forme temporelle gaussienne. Dans le cadre de l'optique ultrarapide, ce sont les dispositifs de FROG qui s'avèrent les mieux adaptés à ces mesures. Cette méthode repose sur la mise en place d'un auto-corrélateur, mais avec en supplément l'utilisation d'un spectroscopie permettant la dispersion en longueur d'onde du signal en remplacement de la photodiode. La mesure devient plus précise, permettant d'observer la répartition en fréquence de l'impulsion au cours du temps.

Le FROG GRENOUILLE (GRating-ELiminated No-nonsense Observation of Ultrafast Incident Laser Light E-field) produit par Swamp Optics utilisé dans cette étude repose sur le même principe mais permet de s'affranchir de nombreuses difficultés d'alignement créées par l'utilisation de l'autocorrélation. Son principe d'utilisation est décrit sur la figure 2.5 issue du site du constructeur.

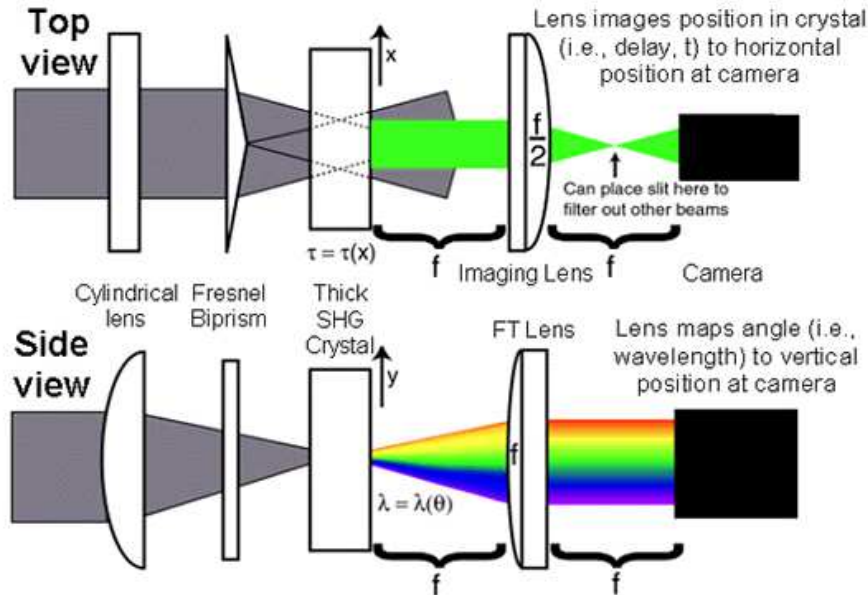


FIGURE 2.5 – Schéma du fonctionnement d'un dispositif GRENOUILLE issu du site du constructeur.

Ici, l'autocorrélation est réalisée par un biprisme de Fresnel, qui permet l'interférence du faisceau avec lui-même dans un cristal de génération de seconde harmonique épais. Le premier intérêt d'utiliser un cristal relativement large est de permettre une interférence des deux faisceaux sur un chemin optique relativement long. De plus, il suffit d'une seule impulsion pour obtenir la figure d'autocorrélation, puisque chaque point le long de l'axe x du cristal correspond à l'interférence entre deux différences de marches uniques. Le second avantage lié à l'utilisation d'un cristal large vient de la focalisation du faisceau par une lentille cylindrique dans la dimension y . L'épaisseur du cristal restreint les conditions d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique, et opère donc une sélection en fréquence selon l'angle du train d'onde. Le cristal joue alors le rôle de spectroscopie en réalisant la dispersion en longueur d'onde du faisceau. La figure obtenue résout ainsi l'impulsion en temps le long de l'axe x et en longueur d'onde le long de l'axe y .

Si ce dispositif est très précis pour la mesure d'impulsions ultrabrèves, il est en revanche limité pour la mesure d'impulsion de durée supérieure à 200 fs par la largeur du cristal doubleur et l'angle du biprisme de Fresnel. C'est pourquoi il a été couplé avec un autocorrélateur classique pour la mesure de doubles impulsions et d'impulsions plus longues.

2.3 Dispositif de dépôt de couches minces par ablation laser pulsé

Nous allons maintenant décrire la chambre d'interaction permettant le dépôt de couches minces et de nanoparticules par ablation laser pulsé.

2.3.1 Chambre d'interaction

Deux chambres d'interaction identiques pour la réalisation de couches minces et le dépôt de nanoparticules par PLD ont été utilisées. Il est en effet nécessaire de disposer d'une chambre pour chacun des lasers CONCERTO et LEGEND. Un schéma explicatif du procédé de dépôt est présenté sur la figure 2.6. Les deux enceintes permettant le dépôt sous ultra-vide ont été réalisées par MECA 2000. Pour atteindre une pression de 10^{-7} mbar, deux pompes sont nécessaires. Le vide primaire (10^{-3} mbar) est atteint par l'utilisation de pompes sèches Varian Triscroll de débit 300 L/min reliées directement à l'enceinte. Une fois le vide primaire atteint, ces pompes sont employées au refoulement de pompes turbomoléculaires utilisées pour atteindre l'ultra-vide (10^{-7} mBar). Deux pompes différentes sont utilisées selon l'enceinte utilisée :

- Pour le laser CONCERTO : une turbopompe VARIAN Turbo-V 301 Navigator de débit 280 L/s.
- Pour le laser LEGEND : une turbopompe Leybolds Turbovac de débit 340 L/s.

Chacune des enceintes dispose d'un carrousel porte-cible pouvant se déplacer le long de la perpendiculaire à la surface des cibles. Le carrousel dispose d'un dispositif de rotation permettant de sélectionner la cible qui sera irradiée par le faisceau laser. Les cibles peuvent être mises en rotation individuellement afin d'offrir toujours une zone vierge aux impulsions laser. Le faisceau laser est focalisé grâce à une lentille convergente de focale 50 cm. Celle-ci est mobile le long de l'axe du faisceau, qui est incliné à 45° par rapport à la normale à la cible. Afin de réaliser de nouveaux sillons sur la cible irradiée, il est possible de déplacer le carrousel en avant ou en arrière, l'axe du laser restant fixe, la focale étant corrigée à chaque fois (en appliquant un facteur $\sqrt{2}$ au déplacement de la lentille par rapport à celui du carrousel). Le porte-substrat est mobile selon trois axes et placé en vis-à-vis de la cible d'ablation. Le porte-substrat est mobile selon trois axes et placé en vis-à-vis de la cible d'ablation.

Afin de déterminer précisément la position de la lentille pour laquelle le faisceau est focalisé au maximum sur la cible, des mesures d'impact sont effectuées. Celles-ci consistent à tirer avec une énergie

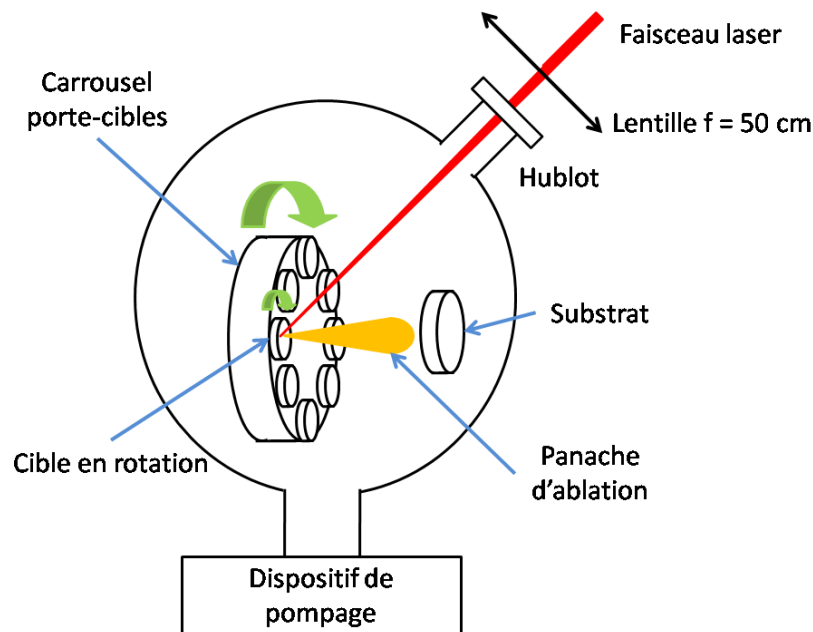


FIGURE 2.6 – Dispositif de dépôt de couches minces par PLD.

constante un nombre précis de fois sur la cible immobile afin de réaliser un cratère mesurable au microscope. Une légère rotation est ensuite appliquée à la cible afin d'offrir une zone vierge au spot laser, la lentille est déplacée le long de l'axe du faisceau au moyen d'une platine micrométrique, et un nouveau cratère est généré. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que l'on ait parcouru toute la platine de déplacement de la lentille. La surface des cratères est ensuite mesurée en utilisant un microscope optique, et le plus petit correspond au point focal de la lentille.

2.3.2 Mesure de la fluence

La fluence laser F est définie par la formule $F = \frac{E}{\Sigma}$ où E est l'énergie d'une impulsion laser et Σ est la surface du spot laser. Pour des lasers ayant une distribution spatiale de l'énergie uniforme (type laser à excimère), cette mesure est aisée puisqu'il suffit de mesurer la surface d'un impact laser et la puissance du laser.

Dans ce travail, les lasers femtoseconde utilisés n'ont pas une répartition spatiale de l'énergie uniforme, mais gaussienne. Il n'est plus possible de se contenter de mesurer la surface d'un impact, celle-ci variant selon l'énergie totale de l'impulsion. Le rapport *énergie de l'impulsion/surface ablatée* n'a alors plus de sens.

Pour remédier à ce problème, la méthode proposée par LIU [144] pour mesurer simplement la taille de spot des faisceaux gaussiens est utilisée. Nous considérons une répartition radiale gaussienne de l'énergie du faisceau sur la cible. On définit F_{crete} la fluence au centre du spot (fluence crête) et r la distance au centre du spot. Pour un faisceau gaussien, la largeur de faisceau que nous appellerons ω est la distance au centre du spot pour laquelle l'intensité est divisée par e^2 (avec e la constante d'Euler). Enfin, on définit F_{seuil} la fluence seuil d'ablation du matériau, et r_{seuil} le rayon au delà duquel l'ablation n'a plus lieu. Ces différents paramètres sont illustrés par la figure 2.7.

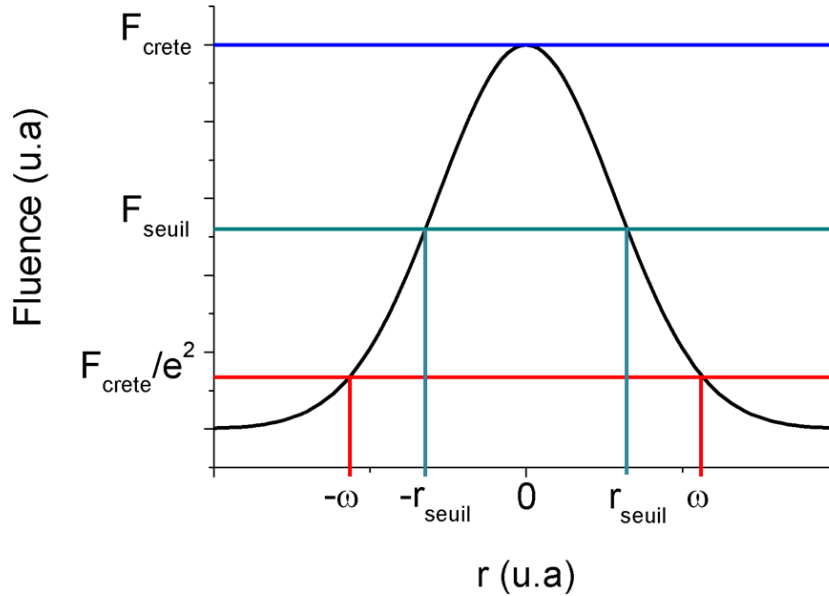


FIGURE 2.7 – Distribution radiale de la fluence laser.

La répartition spatiale de la fluence laser est donc donnée ici par :

$$F(r) = F_{crete} e^{-2\frac{r^2}{\omega^2}} = F_{crete} e^{-2\frac{\pi r^2}{\pi \omega^2}} \quad (2.3)$$

πr^2 et $\pi \omega^2$ étant respectivement les surfaces de la zone étudiée et du spot laser Σ . On peut définir la surface ablatée Σ_{seuil} (correspondant à r_{seuil}). Ce qui donne :

$$\frac{F_{seuil}}{F_{crete}} = e^{-\frac{2\Sigma_{seuil}}{\Sigma}} \quad (2.4)$$

Soit :

$$\Sigma_{seuil} = \frac{\Sigma}{2} (\ln(F_{crete}) - \ln(F_{seuil})) \quad (2.5)$$

Or, dans le cas d'une répartition gaussienne, la valeur crête est le double de la valeur moyenne de la distribution. On a donc $F_{crete} = 2 \times F_{moyenne}$ la fluence moyenne. Soit pour une impulsion d'énergie E :

$$F_{crete} = 2 \times \frac{E}{\Sigma} \quad (2.6)$$

De la même manière, on peut considérer l'impulsion laser d'énergie minimale permettant d'endommager le matériau E_{seuil} , dont la valeur crête de la distribution en fluence sera F_{seuil} . Ainsi :

$$F_{seuil} = 2 \times \frac{E_{seuil}}{\Sigma} \quad (2.7)$$

Il vient immédiatement :

$$\Sigma_{seuil} = \frac{\Sigma}{2} (\ln(E) - \ln(E_{seuil})) \quad (2.8)$$

La mesure de l'énergie laser se fait en utilisant un calorimètre et en mesurant la puissance moyenne délivrée à une fréquence donnée. Il suffit alors de réaliser le même type d'impact que pour trouver le point focal, en modifiant cette fois ci l'énergie laser sans toucher à la position de la lentille de focalisation.

En effectuant une série d'impacts sur le matériau à différentes fluences, il est possible de représenter la surface ablatée Σ_{seuil} en fonction du logarithme de l'énergie $\ln(E)$. Il est alors possible d'exploiter la relation affine entre ces deux valeurs (équation 2.8) pour remonter, par un fit linéaire, à la surface Σ du spot laser. Deux exemples de mesures réalisées sur des cibles de silicium en utilisant le laser CONCERTO sont disponibles sur la figure 2.8, pour deux conditions de focalisation différentes. Cette méthode présente en outre l'avantage de permettre de retrouver facilement le seuil d'ablation du matériau, en recherchant le croisement entre l'axe des abscisses et la régression linéaire obtenue.

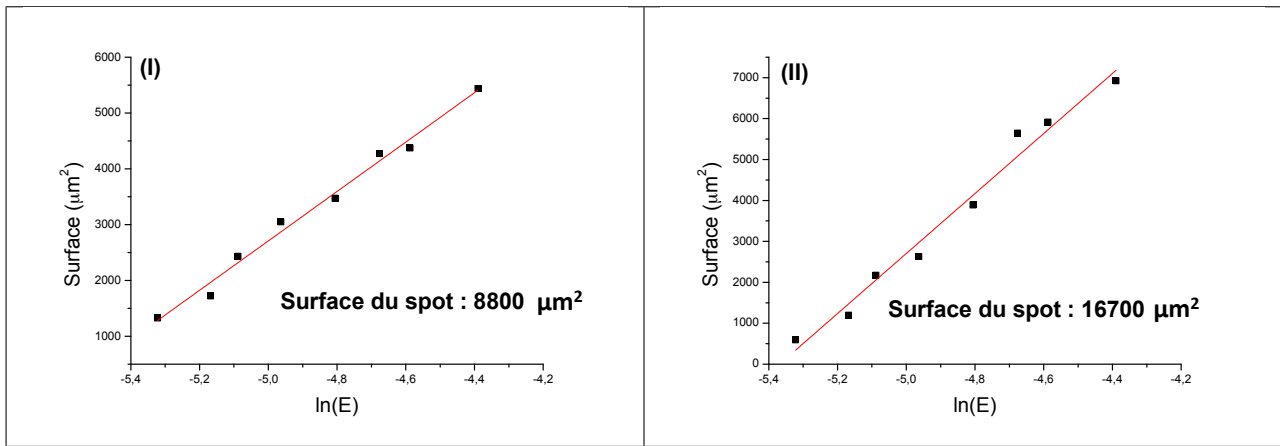


FIGURE 2.8 – Régression linéaire effectuée sur des surfaces de cratères d’ablation obtenues : (I) Au plan focal (II) En rapprochant la lentille de 2.5 mm. La cible est constituée de silicium et chaque cratère est obtenu en tirant 300 fois.

2.4 Dispositifs d’analyse optique du panache d’ablation laser

2.4.1 Analyse quantitative et cinétique de l’émission optique du panache

L’émission optique du panache d’ablation permet d’obtenir un certain nombre de renseignements sur sa composition et ses propriétés cinétiques. Il est nécessaire pour cela de mettre en place un dispositif d’analyse spectrale de l’émission optique résolu en temps et en espace. Celui-ci est illustré par la figure 2.9.

Le but est d’imager le panache d’ablation sur les fentes d’un spectrographe, afin d’avoir une résolution à la fois spectrale mais aussi spatiale le long de l’axe d’éjection du panache. La résolution temporelle est

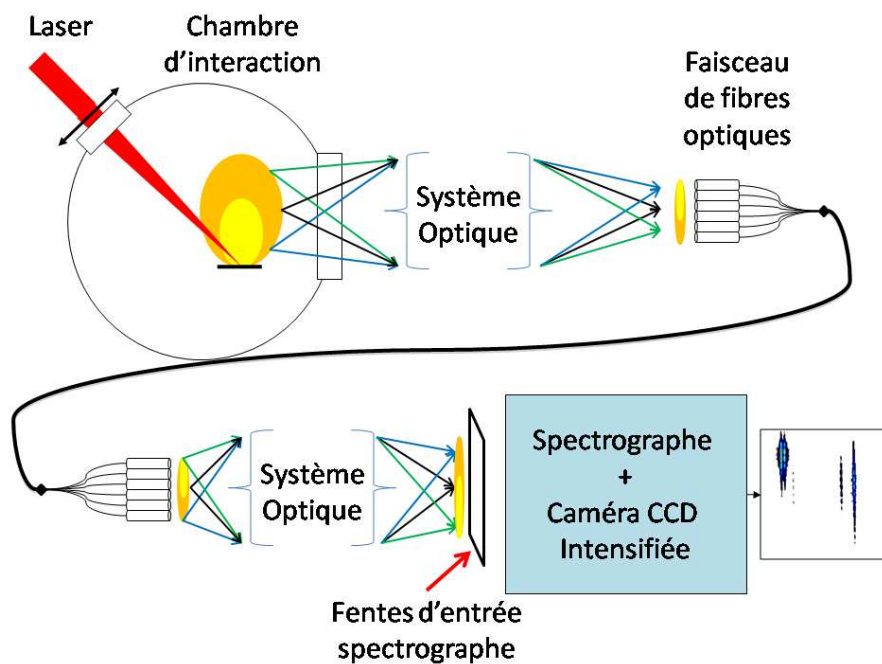


FIGURE 2.9 – Dispositif d’analyse spectrale de l’émission optique du panache d’ablation laser résolu spatialement.

obtenue par l'utilisation d'une caméra CCD (Charge-Coupled Device) intensifiée. L'utilisation d'un intensificateur de lumière permet non seulement d'amplifier le signal reçu par la CCD, mais également de contrôler avec une grande précision la durée d'acquisition du signal. En effet, la lumière ne passe et n'est amplifiée que lorsque l'intensificateur est actif. Or ces appareils peuvent avoir des délais d'activation aussi réduits que quelques ns. Il est en outre possible de déclencher plusieurs fois l'intensificateur de lumière pour une seule ouverture du capteur CCD. Dans le cas d'un phénomène se reproduisant avec une fréquence constante, comme lors de la génération de panaches d'ablation par un laser pulsé cadencé à une fréquence donnée, cela permet d'augmenter le signal reçu par la CCD en intensifiant plusieurs centaines de fois le même instant de la formation du panache.

La synchronisation de l'ouverture de l'intensificateur avec l'irradiation de la cible se fait en récupérant le signal TTL servant de base pour la synchronisation des différentes cellules de Pokells déclenchant l'amplification et l'éjection du signal laser. L'utilisation de générateurs de délai permet alors d'avancer ou de retarder l'acquisition de la lumière par la caméra intensifiée, et donc de capter différents instants de la formation et de l'expansion du panache d'ablation. La mesure du point de départ de l'irradiation se fait en utilisant la durée minimale d'acquisition de l'intensificateur, et en variant le délai d'ouverture jusqu'à mesurer le début de l'émission d'une bande spectrale continue due au Bremsstrahlung qui suit immédiatement l'irradiation.

Deux systèmes spectrographe/générateur de délai/caméra différents ont été utilisés :

- Pour le laser CONCERTO, le spectrographe est un monochromateur CHROMEX 500 IS/SM dont l'ouverture des fentes a été fixée à 100 μm . Il dispose de deux réseaux de diffraction. Le réseau basse résolution est centré à $\lambda = 422 \text{ nm}$, dispose de 300 traits/mm pour l'acquisition de bandes spectrales d'une largeur de 66,44 nm (sur la caméra employée). Le second, haute résolution est centré à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et dispose de 1200 traits/mm pour une largeur spectrale analysée de 16,11 nm. La lumière ainsi dispersée est ensuite envoyée à un intensificateur Hamamatsu R928P UV-visible (250-900 nm) couplé à une caméra rapide Hamamatsu ORCA 12-ER. Celle-ci possède un champ de capteur de 8,67 mm (1344 pixels) sur 6,60 mm (1024 pixels). Les deux appareils sont pilotables par signal TTL. L'intensificateur de la caméra CCD produit des portes de durée minimale 3 ns avec un jitter inférieur à 200 ps. L'acquisition est pilotée par ordinateur via un programme LabView contrôlant un générateur de délai STANFORD RESEARCH DG 535. Le premier canal de sortie du générateur émet des signaux de référence 85 ns après son déclenchement par signal externe. Quatre autres canaux peuvent être retardés par rapport à ce signal avec un jitter inférieur à 50 ps. Le programme LabView gérant la chaîne d'acquisition développé par MATTHIEU GUILLERMIN [43] a été optimisé et amélioré afin de prendre en compte la nouvelle résolution spatiale des spectres acquis.
- Pour le laser Legend, le dispositif complet a été conçu et installé pendant ce travail de thèse. Le spectrographe est un Princeton ACTON SP2150 dont l'ouverture des fentes a été fixée à 100 μm . Deux réseaux de diffractions ont été installés. Un réseau est blazé à $\lambda = 300 \text{ nm}$ et dispose de 300 traits/mm permettant l'acquisition d'une bande spectrale d'environ 350 nm (avec la caméra employée). L'autre réseau est blazé à $\lambda = 400 \text{ nm}$ et dispose de 600 traits/mm pour une largeur spectrale analysée de 175 nm. L'acquisition se fait au moyen d'une caméra intensifiée Princeton PIMAX3 UV-visible (250-900 nm). Le capteur CCD possède une résolution de 1024×256 pixels pour une taille de $26.6 \times 6.7 \text{ mm}^2$. La caméra possède son propre générateur

de délai SuperSYNCHRO déclenché par TTL. Le délai minimal est de 27 ns et le jitter inférieur à 35 ps. La durée minimale de la porte d'acquisition est de 7 ns. Le logiciel Winspec32 du constructeur permet de gérer la procédure d'acquisition par la caméra, et peut être contrôlé par des macros en Visual Basic.

Pour des raisons d'encombrement et de disposition des salles de manipulation, il n'est pas possible de placer les spectrographes en vis-à-vis du hublot d'observation permettant de voir l'évolution du panache. La solution usuelle à ce problème est l'utilisation d'une fibre optique collectant la lumière du panache et la transmettant aux fentes du spectrographe. Mais si la flexibilité de la fibre optique permet de s'adapter facilement à la géométrie de la salle de manipulation, une fibre unique ne peut conserver de résolution spatiale le long de l'axe d'éjection. Pour cela, nous avons utilisé un faisceau de fibres optiques ordonnées. Il s'agit ici de 15 fibres TGC100 UV-visible (250-900 nm) de diamètre de cœur 100 μm étagées en une fente de hauteur 2.1 mm pour une longueur totale de fibre de 2 m. La réalisation à façon a été assurée par l'entreprise SEDI Fibres Optiques. Le choix du nombre de fibres optiques a été réalisé en considérant les aberrations des différents spectrographes utilisés. Selon les données du constructeur, le CHROMEX 500 peut disperser en longueur d'onde 16 sources lumineuses différentes sans qu'il n'y ait de recouvrement des différents spectres. Ce dispositif étant le seul existant au moment de la réalisation de la fibre, c'est lui qui a conduit à utiliser une quinzaine de fibres. Le même faisceau de fibres a été utilisé avec le spectrographe ACTON, qui possède *a priori* plus d'aberrations du fait de sa courte focale. Dans les conditions d'expérimentation, toutefois, il a été possible de résoudre séparément les spectres issus des 15 fibres.

Un ensemble de lentilles sphériques et cylindriques UV-visible permet de réaliser sur ce faisceau l'image du panache d'ablation. L'objet de ce système optique est une fenêtre de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ contenant le panache d'ablation. De l'autre côté du faisceau de fibres, deux lentilles sphériques UV-visible permettent d'envoyer l'image du panache vers les fentes du spectrographe tout en adaptant l'ouverture numérique du faisceau à celle de l'appareil. Toutes les lentilles utilisées ont été fabriquées par les entreprises Thorlabs et Melles-Griot. L'étalonnage du dispositif se fait au moyen d'un ensemble de platines micrométriques réglables manuellement.

La conception du dispositif a été réalisée aux moyens de calculs d'optique géométrique assistés par l'utilisation du logiciel Lensforge pour Mac OS X.

La génération de panaches d'ablation par différentes formes temporelles et l'acquisition de spectres résolus en espace à plusieurs instants de la formation du panache génère un grand nombre de données à traiter. Un ensemble de procédures et de fonctions MATLAB a été développé afin de réduire le temps de traitement de ces données et d'en extraire les informations essentielles (quantité d'espèces présentes, distribution en vitesse des espèces etc.).

2.4.2 Extinction de la lumière par les nanoparticules

L'expérience d'extinction de la lumière par les nanoparticules s'est faite au moyen du dispositif de PLD utilisant le laser LEGEND. Le but est de pouvoir enregistrer le spectre lumineux d'un faisceau polychromatique qui traverse le panache d'ablation laser. Le dispositif conçu et utilisé est présenté en figure 2.10.

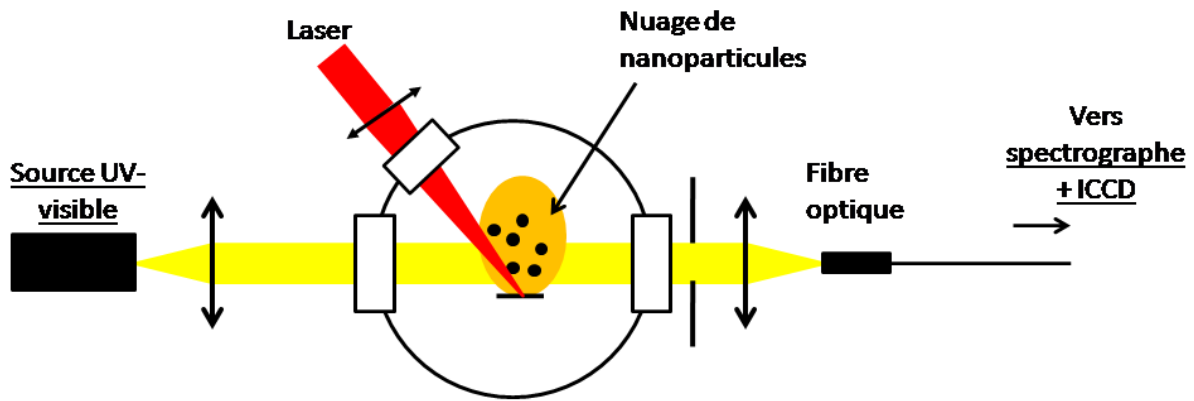


FIGURE 2.10 – Dispositif de mesure du spectre d’extinction du nuage de nanoparticules.

Le faisceau de lumière blanche est créé par une source LDLS (Laser Driven Light Source) EQ99 produite par la firme ENERGETIQ. Celle-ci ne repose ni sur le principe des lampes à arc électrique ni sur la génération de supercontinuum par fibre optique. Les lampes LDLS utilisent un faisceau laser continu pour chauffer un plasma de Xenon aux températures nécessaires à la production d’un spectre large bande incluant des ultraviolets jusqu’à 170 nm. Il en résulte un spectre continu et assez uniforme comme visible sur la figure 2.11 issue du site de la firme ENERGETIQ.

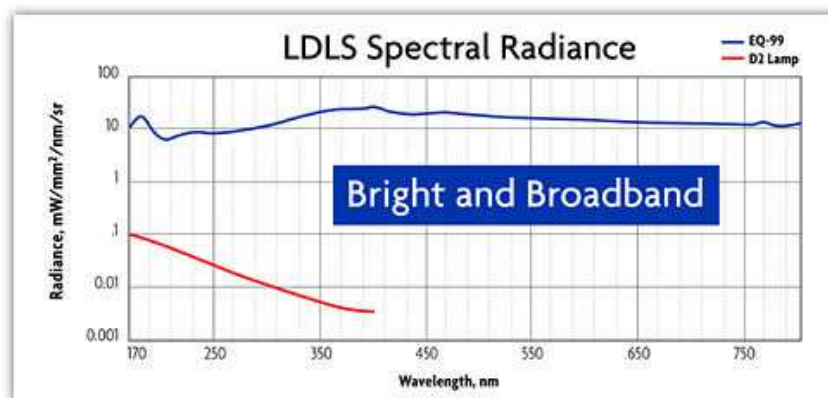


FIGURE 2.11 – Spectre de la source EQ99 utilisée dans ce travail de thèse, issu du site du constructeur.

Un collimateur à miroir limitant les aberrations chromatiques permet d’envoyer le faisceau lumineux à travers le nuage de nanoparticules. Celui-ci est ensuite focalisé par une lentille en silice fondue sur une fibre optique UV-visible de diamètre de cœur 500 μm . Le signal est ensuite acheminé vers les fentes du spectrographe ACTON de la même manière que pour l’émission optique du panache.

L’utilisation d’une caméra ICCD pour enregistrer le spectre de la lumière doit ici permettre de sélectionner plus précisément le moment où le nuage de nanoparticules occupe tout le faisceau de lumière blanche. Il est en effet possible de synchroniser l’acquisition du faisceau de lumière blanche par rapport à l’im-

laser, et de choisir précisément les délais d'acquisition. En enregistrant le spectre de la lumière blanche plusieurs fois en bloquant alternativement la sortie du laser, il est possible de remonter à la transmission optique du faisceau de nanoparticules, et donc à son extinction.

2.5 Moyens d'analyse *ex situ* des échantillons

Un certain nombre de données sont difficilement accessibles par les méthodes d'analyse *in situ* du panache d'ablation. Afin de vérifier et compléter ces analyses, il est nécessaire de disposer d'outils permettant d'examiner les cibles d'ablation et les dépôts réalisés par ablation laser.

Comme expliqué en section 2.3.2 (page 43), la recherche du point focal de la lentille de focalisation et la mesure de la surface du spot laser nécessite de pouvoir mesurer la taille du cratère d'ablation généré par le laser. Ces mesures sont accessibles grâce à la microscopie optique. L'outil utilisé ici est un microscope optique ZEISS Axio Imager.M1m. Celui-ci dispose de diverses optiques de grandissement allant jusqu'à $\times 100$. Cela permet d'avoir une idée concrète des contours de la zone d'ablation, et ainsi d'estimer la surface ablatée.

Ce microscope dispose en outre d'une possibilité de « scan en z » rendue possible par le contrôle électronique de la hauteur de l'objectif et une interface informatique adaptée. Ce procédé permet de reconstruire le volume des cratères d'ablation en réalisant une série d'images pour différentes positions en altitude de l'objectif. Les zones de fort contraste de chaque image sont ensuite associées à la hauteur où a été prise l'image, et les zones floues sont écartées. Ce procédé permet une résolution en profondeur de $0.5 \mu\text{m}$.

La mesure de l'épaisseur des couches minces réalisées par dépôt par laser pulsé se fait grâce à un profilomètre mécanique Veeco Dektak3ST. Celui-ci est équipé d'une pointe diamant de diamètre $2.5 \mu\text{m}$. Il permet la mesure de couches d'épaisseur 10 nm à $100 \mu\text{m}$ avec une résolution de 0.1 à 2 nm selon l'échelle de mesure choisie.

L'analyse de la surface des dépôts de DLC et des nanoparticules réalisés dans ce travail a été effectuée au moyen d'un microscope électronique environnemental FEI Nova NanoSEM 200. L'utilisation d'un canon à émission de champ, d'un mode Immersion permettant une ultra-haute résolution et du vide poussé permet une analyse précise d'objets nanométriques. Le niveau de performance indique une résolution de 1 nm pour le zoom $\times 300000$ en mode ultra-vide.

Comme expliqué en section 1.2.1 (page 6), l'analyse de la structure des DLC peut être effectuée au moyen de la spectroscopie Raman. La diffusion Raman est un phénomène de diffusion inélastique de photons dans un matériau. Une partie de l'énergie du photon est échangée avec les phonons du milieu. La longueur d'onde du photon est alors modifiée, et le décalage dépend des propriétés structurales du matériau. En utilisant un faisceau lumineux monochromatique et un spectromètre adapté, il est possible de mesurer précisément ce décalage. Le matériel employé dans ce travail est un microscope Raman Jobin-Yvon ARAMIS. Il dispose de quatre longueurs d'onde d'excitation UV-visible créées par laser : 325, 442, 488 et 633 nm. Dans le cas des DLC, la puissance optique a été adaptée à partir de travaux précédents [20] réalisés au laboratoire Hubert Curien afin d'éviter toute graphitisation des couches. L'utilisation d'un microscope confocal permet d'améliorer la résolution spatiale. Selon l'objectif utilisé, il est ainsi possible de sonder des surfaces circulaires de quelques dizaine de μm de rayon.

Comme visible sur la figure 2.12 d'après [17], les différents types de matériaux carbonés, dont les DLC, exhibent des spectres Raman très différents. Dans le cas du diamant pur ('diamond') apparaît une

bande T due aux vibrations des liaisons d'hybridation sp^3 . Les hybridations sp^2 font apparaître deux bandes. La bande G (pour Graphite) correspond à la vibration naturelle des atomes de carbone dans le graphite monocristallin. La bande D (pour Disordered) est liée à la « respiration » de cycles sp^2 isolés et désordonnés [53]. L'intensité de ces bandes renseigne sur la présence des différents types d'hybridation, et leur largeur à mi hauteur marque leur désordre structural.

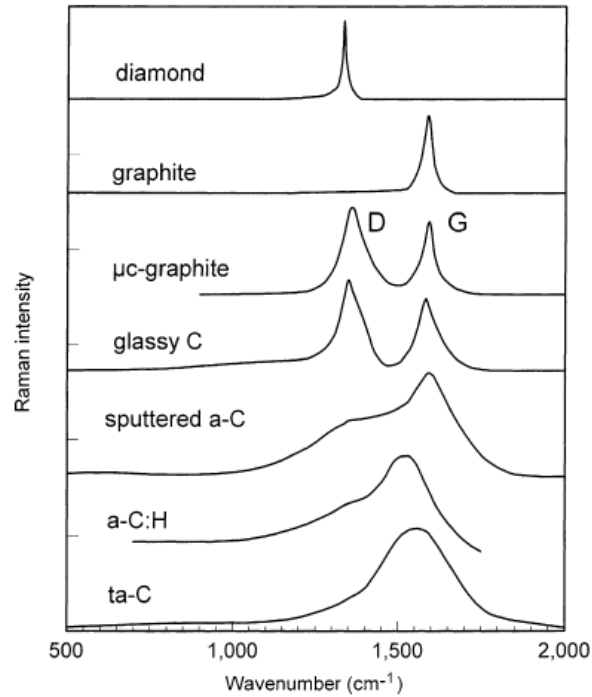


FIGURE 2.12 – Comparaison de différents spectres typiques de matériaux carbonés. D'après [17].

Dans le cas des DLC, le spectre apparaît ainsi généralement comme une convolution des bandes D et G. La section efficace de diffusion des hybridations sp^3 est très faible pour une longueur d'onde excitatrice dans le visible. La bande T est donc en général noyée dans l'émission des bandes G et D. L'utilisation d'une excitation ultraviolette peut cependant amplifier son intensité [53]. L'analyse poussée des couches minces de DLC nécessite une déconvolution de l'émission par des fits permettant d'extraire l'intensité et la forme de chacune des bandes D et G. Les fits utilisés seront décrits dans le chapitre 4 (page 69). Cela permet de remonter aux paramètres de chacune des bandes : position, largeur, intensité. Le rapport d'intensité I_D/I_G entre les bandes permet l'analyse de la nanocristallinité du matériau [17, 53]. L'utilisation de plusieurs longueurs d'onde d'excitation peut permettre de calculer la dispersion en longueurs d'onde de ces différents paramètres. En particulier, la dispersion du pic G est sensible à la distribution des agrégats sp^2 dans le matériau et peut *in fine* être reliée au taux d'hybridations sp^3 [145].

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les différents dispositifs expérimentaux permettant l'étude de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le panache d'ablation laser et le dépôt de couches minces et de nanoparticules.

Deux dispositifs d'amplification laser femtoseconde permettent d'obtenir des impulsions ultrabrèves d'énergie dans la gamme du mJ. La mise en forme temporelle est assurée par un dispositif de modulation de phase de la lumière, les réseaux de compression en sortie des amplificateurs ou la réalisation de doubles impulsions par un interféromètre de Michelson. Le panache est analysé par un dispositif de spectroscopie optique d'émission résolue en temps et en espace, et un dispositif de spectroscopie d'extinction. Divers dispositifs de caractérisation de surface permettent l'analyse des dépôts réalisés.

Ces dispositifs seront utilisés dans les prochains chapitres. La spectroscopie d'extinction doit permettre la caractérisation *in situ* de la taille des nanoparticules du panache d'ablation dans le chapitre 5 (page 105). La spectroscopie d'émission sera utilisée pour analyser la composition et la cinétique des panaches d'ablation de métaux dans le chapitre 3 (page 53) et du graphite dans le chapitre 4 (page 69).

Chapitre 3

Influence d'une mise en forme temporelle des impulsions laser sur les panaches d'ablation de l'aluminium et du bore

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence d'une mise en forme temporelle des impulsions laser ultrabrèves sur les panaches d'ablation de l'aluminium (un métal) et du bore (un métalloïde). Il s'agit avant tout de poursuivre les travaux réalisés au laboratoire Hubert Curien sur ces deux types de matériau, et d'explorer les possibilités offertes par l'utilisation de formes temporelles relativement simples (doubles impulsions et impulsions élargies) sur leur panache d'ablation.

Une étude importante de l'optimisation de l'ionisation du panache d'ablation de l'aluminium par utilisation d'une boucle adaptative de mise en forme temporelle des impulsions laser a fait l'objet d'une partie de la thèse de MATTHIEU GUILLERMIN [42]. Cette étude portait essentiellement sur la quantité des différentes espèces présentes dans le plasma d'ablation. Il semble intéressant de rechercher des informations sur la cinétique du panache d'ablation, en utilisant des formes temporelles relativement simples avant de rechercher d'éventuelles possibilités d'optimisation.

Concernant le bore, ce matériau a été précédemment utilisé comme dopant lors de la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon au cours de la thèse d'AURÉLIEN SIKORA [20]. Ces couches minces de DLC dopé au bore présentent des propriétés électriques intéressantes, notamment pour des applications en tant que capteurs de température ou nano-calorimètres [21]. Le bore était inclus sous différentes formes selon le type d'ablation utilisé : l'ablation laser nanoseconde permet une dilution du bore au sein du carbone, alors que la PLD femtoseconde inclut des nanoparticules de bore au sein d'une matrice de DLC. Dans ce cadre, il paraît important de connaître le comportement des nanoparticules de bore au sein du panache d'ablation et d'explorer l'influence que peuvent avoir des formes temporelles simples du laser sur ce panache d'ablation.

L'étude de ces deux matériaux est ici complémentaire pour la compréhension des processus d'ablation des métaux par laser ultrabref. L'aluminium permet une comparaison entre les résultats expérimentaux et des simulations hydrodynamiques développées spécifiquement pour ce matériau. Toutefois, il s'avère compliqué d'observer le rayonnement des nanoparticules du panache d'ablation de l'aluminium du fait de leur

faible abondance. En revanche, les nanoparticules beaucoup plus abondantes produites par le bore sont plus facilement observables, et il peut y avoir une réelle comparaison entre la composante atomisée et la composante nanoparticules du panache d'ablation.

Nous allons donc dans la suite détailler les études menées sur ces deux matériaux lors de l'utilisation de doubles impulsions et de longues impulsions. Dans un premier temps sera traité l'aluminium, c'est-à-dire l'étude de la composition et de la cinétique du panache d'ablation ainsi que l'interprétation théorique de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser au travers de simulations hydrodynamiques. Ensuite, nous nous concentrerons sur le panache d'ablation du bore, divisé en ses deux composantes : une partie atomisée et un nuage de nanoparticules.

Une partie de ces résultats a été publiée dans la revue *Applied Surface Science* [146] (article joint en annexe A page 149).

3.2 Étude du panache d'ablation de l'aluminium

3.2.1 Étude spatio-temporelle de l'émission optique

Avant toute utilisation d'une mise en forme temporelle du laser, il s'agit d'étudier à la fois la composition et la cinétique du panache d'ablation laser femtoseconde. La composition du panache d'ablation de l'aluminium a été étudiée en détail dans des travaux précédemment réalisés au laboratoire Hubert Curien [39, 42, 43]. Ces travaux ont été répétés pour obtenir les mêmes résultats sur la composition et accéder à la cinétique du plasma. Essentiellement, le plasma d'ablation se compose d'atomes neutres et d'ions ionisés une ou deux fois pour des délais d'acquisition inférieurs à la μs . L'observation du panache à des délais d'acquisition plus importants (jusqu'à 100 μs) n'a pas permis de relever l'émission de corps noir des nanoparticules, sans doute pas assez importante dans le cas de l'aluminium. Le détail de toutes les raies observées ne sera pas repris ici. Ce sont des considérations expérimentales, en particulier la possibilité d'étudier dans le même temps plusieurs espèces différentes, qui ont mené à choisir quelques raies spécifiques. Le domaine spectral étudié est présenté sur la figure 3.1, qui fait apparaître deux raies correspondant aux atomes neutres du panache et deux raies Al II correspondant aux ions Al^+ .

Cette figure fait apparaître la distribution spatiale des espèces le long de l'axe d'éjection du panache d'ablation. Il apparaît que les ions s'éloignent plus rapidement de la cible que les neutres. Il est ainsi possible de déterminer la distribution en vitesse des différentes composantes, en sélectionnant une fenêtre d'acquisition suffisamment courte, entre 300 et 350 ns après impulsion laser. L'acquisition résulte de 300 tirs laser afin d'obtenir un signal suffisant. Cela permet de calculer les vitesses des maxima d'émission des ions et des neutres, respectivement 1.2×10^6 cm/s et 7.5×10^5 cm/s, qui correspondent aux valeurs de la littérature sur les métaux [94]. D'autres fenêtres d'acquisition ont été employées dans la gamme allant de 200 à 800 ns, afin d'avoir des espèces bien séparées de la cible et émettant toujours un signal suffisamment intense pour réaliser des mesures de vitesse. Aucune variation sensible n'a été observée au cours du temps, ce qui mène à envisager des interactions limitées entre les deux composantes.

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur l'impact des doubles impulsions et de la durée des impulsions sur la quantité d'émission générée par chaque espèce et la vitesse d'expansion du panache d'ablation. L'ensemble des expériences réalisées ici a été effectué au moyen du laser CONCERTO. La mise en forme

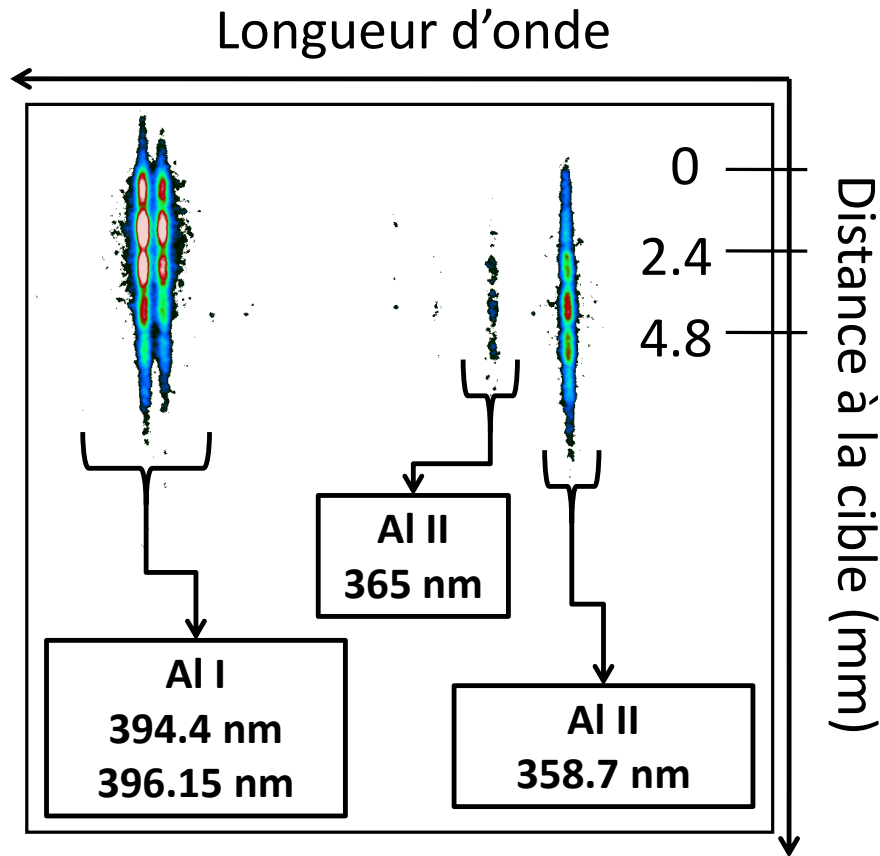


FIGURE 3.1 – Spectre de l'émission du panache d'ablation de l'aluminium produit par une impulsion laser de 150 fs de durée à une fluence de 5.5 J/cm^2 . Acquisition effectuée entre 300 et 350 ns après irradiation.

des impulsions a été rendue possible par l'utilisation d'un Spatial Light Modulator, et les spectres ont été enregistrés par l'utilisation conjointe de la caméra HAMAMATSU et du spectromètre CHROMEX. Dans tous les cas, les spectres générés ont été moyennés dix fois.

3.2.2 Étude expérimentale de l'influence de la forme temporelle des impulsions laser

Dans le cadre de cette expérience, deux types de masque de phase ont été appliqués au Modulateur Spatial de Lumière pour modifier l'impulsion originale d'une durée de 150 fs (Simple Pulse SP). Un masque en V utilisant différentes pentes permet de produire des doubles impulsions (Double Pulse DP) de délais variables (entre 1 et 15 ps), et un masque parabolique permet d'augmenter la durée d'impulsion pour obtenir des impulsions longues (Long Pulse LP) jusqu'à une durée de 20 ps.

Dans un premier temps, il s'agit de quantifier l'effet des formes temporelles sur la quantité d'émission produite par chaque raie d'émission. L'émission est donc intégrée spatialement le long de l'axe d'éjection, et temporellement. Les délais d'acquisition sont de 100 à 1100 ns après interaction laser afin de s'affranchir du fond continu généré par le bremsstrahlung avant 100 ns, et d'enregistrer jusqu'à ce que les espèces n'émettent plus du tout. À 9 J/cm^2 , chaque acquisition représente 5 tirs, contre 30 tirs à 2.4 J/cm^2 . Les résultats présentés sont des moyennes réalisées sur 10 acquisitions chacune. À titre d'exemple de la procédure appliquée pour l'étude de chaque raie d'émission dans ces conditions, la figure 3.2 illustre l'impact de trois formes temporelles sur une raie d'émission (ici la raie Al II à 357.7 nm).

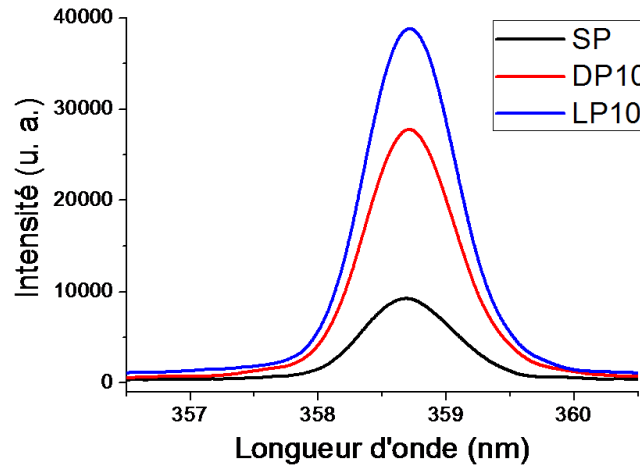


FIGURE 3.2 – Zoom sur le spectre d'émission de la ligne Al II à 357.7 nm au sein du panache d'ablation pour une fluence de 2.4 J/cm^2 et trois formes temporelles différentes ; SP : impulsion classique de 150 fs, DP10 : deux impulsions de même énergie séparées par 10 ps et LP10 : impulsion de durée 10 ps.

Il apparaît un impact évident de la forme temporelle des impulsions laser sur la quantité d'émission des ions du panache d'ablation. Toutefois, afin de lire plus facilement l'effet qu'ont les diverses formes temporelles, nous allons définir une intensité relative pour chaque émission étudiée. C'est-à-dire que nous allons intégrer spectralement le signal correspondant à chacune des raies, et présenter les résultats sous la forme du ratio d'émission entre l'émission produite par une forme temporelle spécifique (DP ou LP) et l'émission due à l'impulsion femtoseconde originale (SP) de durée 150 fs :

$$\text{Intensité relative} = \frac{\text{Intensité due à une impulsion mise en forme temporellement}}{\text{Intensité due à une impulsion gaussienne de durée 150 fs}}$$

L'impact a été étudié à plusieurs fluences, et deux ont été sélectionnées pour les comportements très différents du panache qu'elles mettent en évidence. La figure 3.3 représente l'impact des doubles impulsions et des impulsions longues sur le panache d'ablation à une fluence de 9 J/cm^2 .

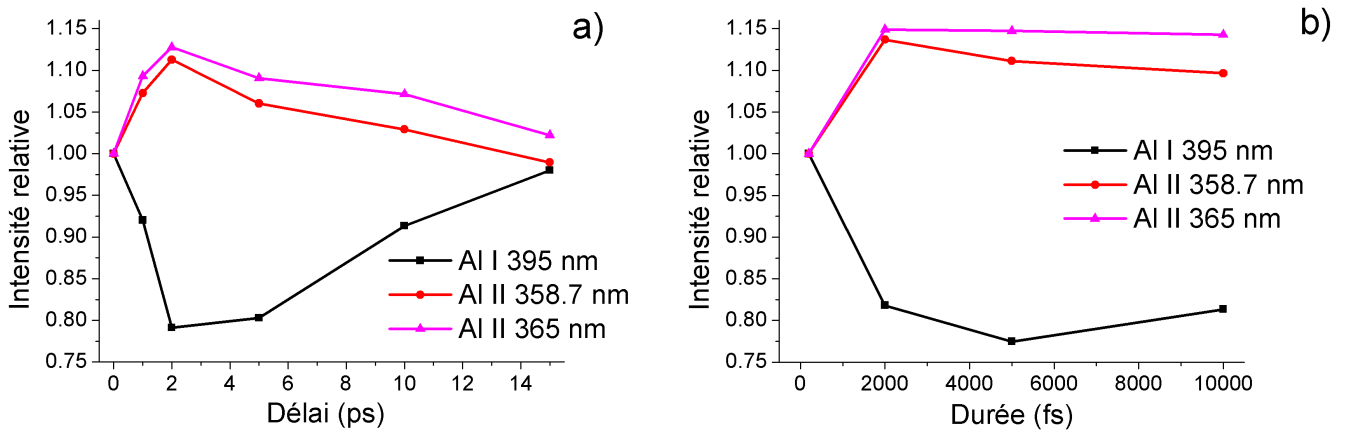


FIGURE 3.3 – Variation d'intensité de plusieurs raies d'émission lors de l'utilisation de a) Doubles impulsions b) Longues impulsions pour une fluence laser de 9 J/cm^2 .

Les variations induites par l'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions laser sont ici relativement faibles. En considérant une marge d'erreur de 10% sur les mesures effectuées, les variations d'intensité des raies ioniques sont donc pratiquement négligeables, et seule une réduction relativement faible de l'émission des neutres est visible pour certains délais et longueurs d'impulsions. Il apparaît un comportement différent selon la forme des impulsions utilisées. Dans le cas des doubles impulsions, le plasma d'ablation semble s'ioniser pour des délais faibles, avec un maximum d'ionisation pour un délai de 2 ps, avant de revenir progressivement à un état similaire à celui produit par une impulsion seule (SP) pour un délai de 15 ps. Les impulsions longues en revanche, produisent toutes, entre 2 et 10 ps de durées, un plasma similaire, légèrement plus ionisé que le plasma produit par une seule impulsion SP.

La figure 3.4 représente l'étude qui a été menée sur un panache d'ablation produit à une fluence laser de 2.5 J/cm^2 . Les effets des doubles impulsions et des longues impulsions sont nettement plus notables qu'à une fluence laser de 9 J/cm^2 , et dépassent fortement la marge d'erreur de 10% du dispositif expérimental.

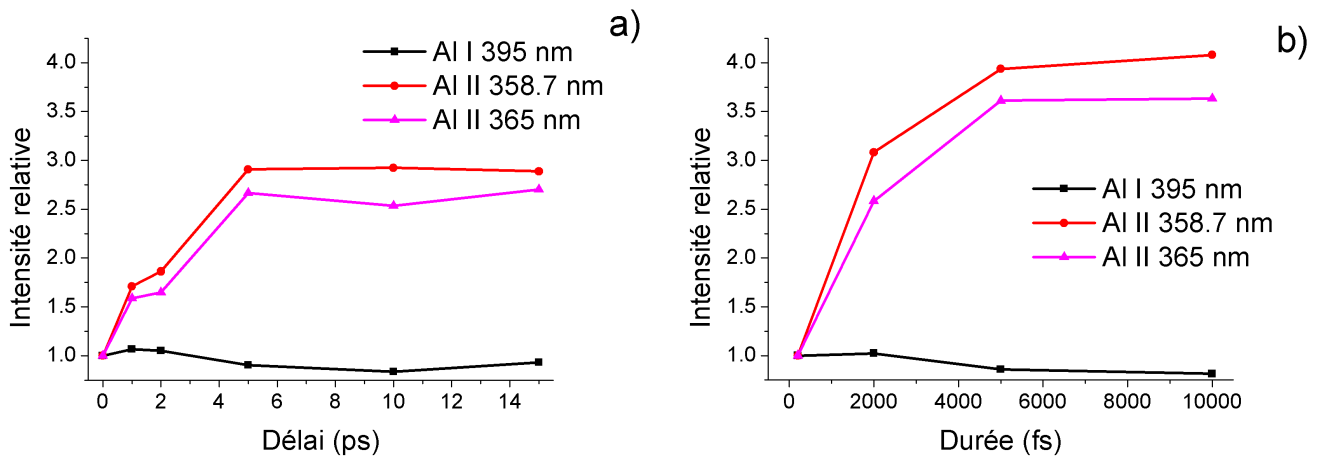


FIGURE 3.4 – Variation d'intensité de plusieurs raies d'émission lors de l'utilisation de a) Doubles impulsions b) Longues impulsions pour une fluence de 2.5 J/cm^2 .

Dans ce cas, les deux formes temporelles ont un effet relativement similaire. Pour les deux types de formes temporelles, l'émission des ions commence à augmenter pour des délais ou des durées d'impulsions allant jusqu'à 4 ps. Ensuite, l'émission se stabilise pour des durées d'interactions supérieures. Il apparaît que les impulsions longues permettent d'atteindre un niveau d'émission ionique supérieur à celui obtenu avec des doubles impulsions. L'émission neutre ne commence à varier qu'à partir de 2 ps d'interaction, pour atteindre environ 50 % de sa valeur initiale obtenue avec une impulsion simple SP.

Concernant la cinétique du panache d'ablation, l'étude de la distribution en vitesse de l'émission de chaque raie a été réalisée pour toutes les formes temporelles et fluences utilisées ici, et ce pour plusieurs délais d'acquisition de la caméra intensifiée CCD. Le résultat de cette analyse peut être résumé grâce aux quelques distributions représentées en figure 3.5. L'interpolation permet de s'affranchir de l'échantillonnage engendré par le dispositif expérimental.

Comme expliqué précédemment, le délai d'acquisition n'influe que peu sur la vitesse des espèces. Sa modification n'est utile que pour avoir une meilleure précision de mesure de la distribution en vitesse. L'acquisition entre 500 et 550 ns après interaction permet d'observer correctement les deux différentes émissions sur l'ensemble de la fenêtre spatiale de notre dispositif expérimental. Pour une fluence laser de 9 J/cm^2

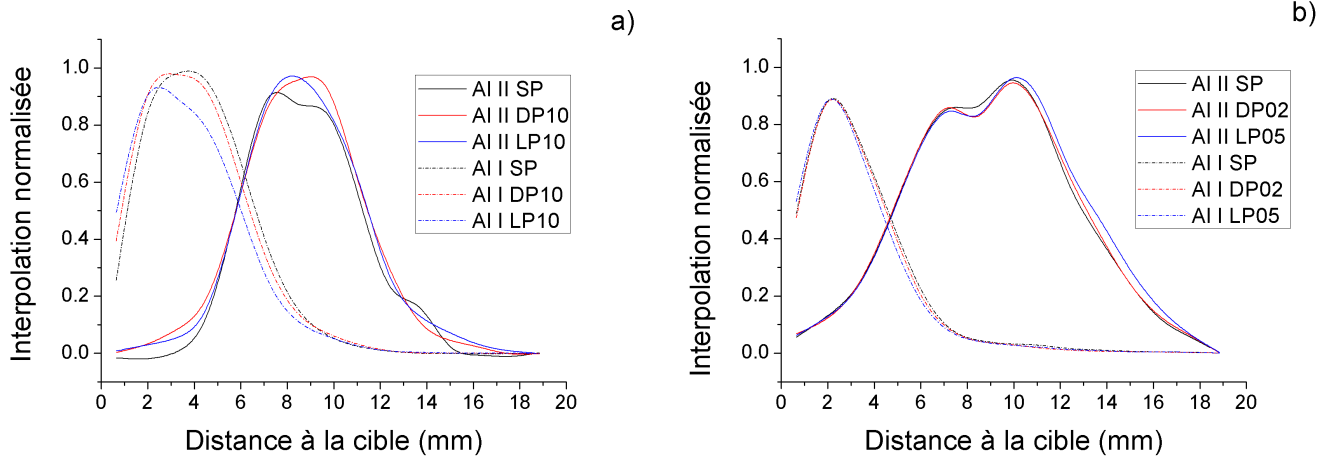


FIGURE 3.5 – Distributions spatiales de l'émission optique provenant des neutres et des ions du panache d'ablation enregistrée entre 500 et 550 ns après interaction laser, pour des fluences de a) 2.5 J/cm^2 et b) 9 J/cm^2 .

l'acquisition se fait sur 100 tirs, contre 300 tirs pour une fluence laser de 2.4 J/cm^2 . Chaque acquisition est effectuée 10 fois, ce qui permet de calculer une émission moyenne. Il apparaît une ségrégation très claire entre les ions (plus rapides) et les neutres (plus lents). Si les formes temporelles choisies engendrent des modifications de la quantité de chaque type d'espèce, la distribution spatiale de chacune de ces composantes varie peu. À haute fluence, les neutres ont une vitesse moyenne centrée autour de $7.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$ et les ions autour de $2 \times 10^6 \text{ cm/s}$ sans pratiquement de variations. La vitesse change en revanche avec la modification de la fluence, puisqu'à 2.5 J/cm^2 , celle des ions se situe aux alentours de $1.7 \times 10^6 \text{ cm/s}$ et celle des neutres aux alentours de $9.5 \times 10^5 \text{ cm/s}$.

3.2.3 Simulations théoriques et discussion

Les résultats expérimentaux font apparaître une possibilité d'augmenter l'excitation et la température globale du panache d'ablation, en augmentant la quantité d'ions générés par rapport à la quantité d'atomes neutres. Afin de les expliquer, des simulations ont été réalisées au laboratoire Hubert Curien avec l'aide de JEAN-PHILIPPE COLOMBIER à partir du code hydrodynamique 1D ESTHER [33]. Celui ci permet de calculer les trajectoires thermodynamiques de la matière alors même que l'équilibre thermique entre les électrons et les ions n'est pas atteint. Il repose sur la résolution dans un formalisme lagrangien des équations hydrodynamiques complétées par des équations d'états multiphasés développées par BUSHMAN *et al.* [86] qui rendent compte des propriétés de l'aluminium pour des conditions allant du solide froid au plasma chaud. Le déséquilibre thermique entre le réseau et les électrons est pris en compte par le modèle à deux températures décrit en section 1.3.3 (page 13). Le champ électromagnétique induit par les impulsions ultrabrèves est calculé grâce à l'équation de Helmholtz, en tenant compte de l'influence du déséquilibre thermique sur les propriétés optiques du matériau. L'absorption prend alors en compte le degré d'ionisation de la matière et inclut les collisions électrons-phonons et électrons-électrons [70].

Ces calculs permettent d'estimer la distribution de la température au sein de la cible d'aluminium et du plasma naissant en expansion au cours de la première nanoseconde après interaction. Ils ont été menés pour une fluence reçue comparable aux résultats de l'expérience menée à 2.5 J/cm^2 , et l'utilisation de doubles

impulsions. Les résultats sont représentés sur la figure 3.6.

Pour une impulsion classique SP, ces résultats montrent une température maximale atteinte d'environ 3×10^4 K, le front du panache d'ablation atteignant 2×10^4 K lorsque l'expansion dépasse $1 \mu\text{m}$. Lorsque le délai entre les doubles impulsions est de 1.5 ps, l'interaction avec la deuxième impulsion a lieu sans qu'une expansion significative ait pris place, et la conduction thermique reste alors importante. Si la cible atteint une température de 7×10^4 K, le front du plasma n'est qu'à 4×10^4 K lorsque l'expansion dépasse $1 \mu\text{m}$, une partie de l'énergie étant perdue par conduction thermique. En outre, un délai de 1.5 ps reste proche du temps caractéristique du couplage électron-phonon dans l'aluminium (≈ 1 ps), et le chauffage des ions n'est pas encore terminé lors de l'arrivée de la seconde impulsion, ce qui peut expliquer qu'une température moins importante soit atteinte. Pour les délais supérieurs entre les doubles impulsions, 9 et 14 ps, le plasma d'ablation est formé et optiquement épais lorsque la seconde impulsion arrive sur la cible. La conduction thermique chute et le couplage de la lumière s'optimise : l'intégralité de la seconde impulsion est absorbée par la matière en expansion. La détente de la matière peut prendre place, et le front du plasma est encore à 6×10^4 K lorsque l'expansion spatiale dépasse $1 \mu\text{m}$. La comparaison avec la figure 3.4 a) (page 57) montre un bon accord entre la simulation et l'expérience : pour tous les délais entre 5 et 15 ps l'état du plasma reste identique, et la quantité d'ions atteint un « palier » explicable par une absorption optimale de toute la seconde impulsion par le plasma issu de la première impulsion. Pour des délais de 1 et 2 ps, l'excitation du plasma est supérieure au cas d'une impulsion simple SP, mais pas encore « optimale », ce qui correspond à la simulation effectuée pour un délai entre les impulsions de 1.5 ps.

Une limite claire apparaît donc pour la réexcitation du plasma par l'utilisation de doubles impulsions. À une fluence donnée, pour des doubles impulsions de même énergie, le plasma optiquement épais de faible

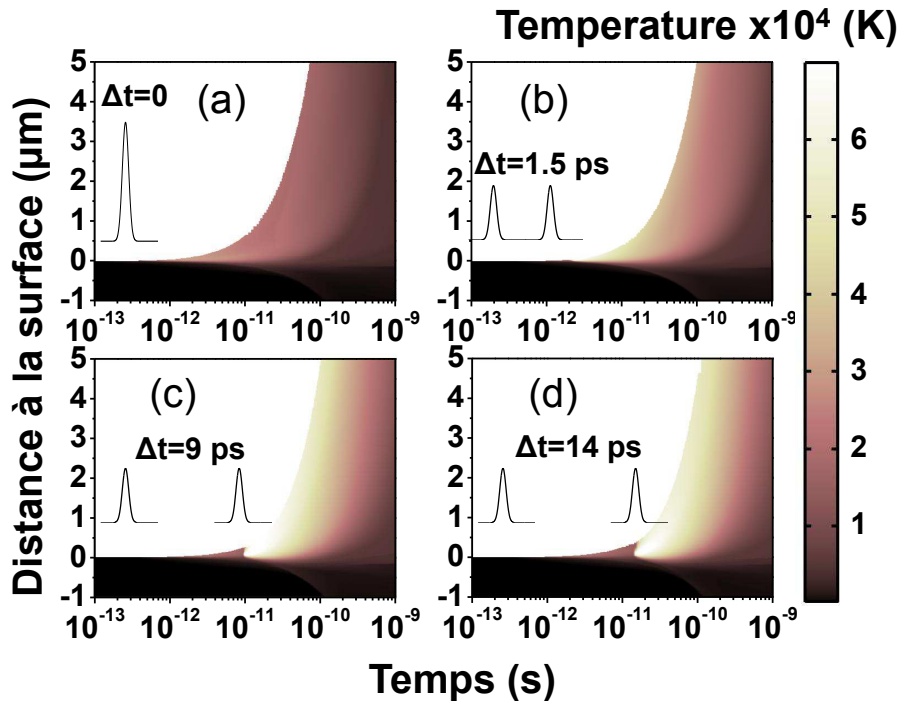


FIGURE 3.6 – Simulation du profil en température d'une cible d'aluminium soumise à une irradiation par des doubles impulsions de délais (a) 0 ps (SP) (b) 1.5 ps (c) 9 ps (d) 14 ps indiqués sur chaque sous figure (Δt).

conductivité thermique produit par la première impulsion va réabsorber au mieux l'intégralité de la seconde impulsion, c'est-à-dire la moitié de l'énergie laser. Afin d'injecter une énergie supérieure dans le plasma, il est ainsi nécessaire d'utiliser d'autres formes temporelles. Cela montre l'intérêt des longues impulsions qui engendrent un plasma plus excité que les doubles impulsions, comme illustré par la figure 3.4 (page 57). L'utilisation d'une puissance moins importante sur une durée plus longue permet de localiser le chauffage de la matière à la surface de l'échantillon, et donc d'optimiser le couplage de plus de 50% de l'énergie laser dans la matière en expansion. L'expérience montre qu'ici aussi il est nécessaire d'avoir une expansion suffisante de la matière durant l'interaction afin de minimiser la conduction thermique et d'augmenter les possibilités de couplage. En effet, sur la figure 3.4 b), le palier d'intensité relative maximal pour les ions n'est atteint qu'à partir de 4 ps de durée d'impulsion.

Les possibilités de réexcitation décroissent fortement lorsque la fluence augmente. Ce phénomène a déjà été observé sur d'autres matériaux, tels que le laiton [40], le cuivre et le silicium [113, 117]. SINGHA *et al.* ont proposé un phénomène de saturation afin d'expliquer cela dans le cas des doubles impulsions [113]. Lorsque la fluence augmente, l'impulsion classique non doublée permet d'atteindre une température de plus en plus importante en surface du matériau par rapport à la première des doubles impulsions. La réexcitation produite par la seconde impulsion n'est alors plus suffisante pour combler cet écart de température, et l'excitation finale reste globalement identique. Cela permet d'expliquer en partie les observations réalisées à 9 J/cm^2 en double impulsion sur la figure 3.3 (page 56). Le même phénomène peut être mis en avant pour ce qui concerne les longues impulsions. Une explication précise nécessite cependant l'utilisation de simulations plus complètes pour des fluences laser supérieures à celles utilisées en figure 3.6, en particulier afin de comprendre l'absence de monotonie dans l'évolution de l'émission des neutres et des ions en double impulsion.

L'étude cinétique du panache fait apparaître une certaine influence de la fluence sur les vitesses moyennes des différentes espèces émises. En résumé, la composante ionique va plus vite et est plus large à haute fluence, alors que la composante neutre y est plus faible et plus lente. Il est possible d'invoquer deux phénomènes pour expliquer cela. Lorsque la fluence augmente, la composante ionique du plasma augmente également. Cette composante plus dense en front de plasma est de nature à « ralentir » la composante neutre. Toutefois, à 2.5 J/cm^2 les quantités d'ions et de neutres varient fortement lors de l'utilisation de doubles impulsions séparées d'un délai de 10 ps plutôt que l'impulsion classique (par exemple). Les distributions en vitesse des ions et des neutres ne sont pas modifiées pour autant. Au-delà des quantités de matière mises en cause, c'est aussi la forme du cratère d'ablation qui est affectée par l'augmentation de la fluence. Il y a ainsi une modification de la géométrie de la zone irradiée, notamment le rapport entre la profondeur et l'aire du cratère d'ablation, ce qui entraîne une modification des paramètres de la détente hydrodynamique de la matière et donc de la distribution cinétique globale du plasma.

La forme temporelle des impulsions, si elle modifie les quantités de chaque composante du panache, ne modifie pas la distribution en vitesse de chacune de ces composantes. Ainsi, à fluence constante, des modifications importantes de la quantité de chacune des espèces du panache n'entraîne pas de modifications de la vitesse moyenne atteinte par ces différentes espèces. Cela implique que, durant l'expansion du plasma, peu d'interactions entre ces deux composantes aient lieu. Les deux composantes distinctes du panache correspondent à deux niveaux d'ionisation, et donc deux températures différentes, ce qui confirme l'absence d'équilibre thermique dans le panache d'ablation, et donc un faible nombre de collisions. Dans leur étude cinétique des flux de désorption pulsée dans le vide, SIBOLD et URBASSEK [103] ont mis en évidence plusieurs

régimes de désorption selon que le flux de matière est faible ou important. Dans l'hypothèse d'un faible flux de matière, les espèces désorbées ne thermalisent pas et interagissent peu entre elles. C'est-à-dire que s'il y a des collisions au sein du plasma, nécessaires à l'apparition d'un spectre de raies d'émission, le libre parcours moyen des espèces est largement inférieur à la taille globale des composantes du panache. Cela semble être le cas ici. L'énergie cinétique des différentes espèces, leur vitesse, reste constante au cours du temps et correspond ainsi à leur énergie au début de l'expansion. Dans le cas de l'interaction femtoseconde, cette énergie est essentiellement liée à la température atteinte en fin d'interaction. Cela explique notamment que les ions, formés à des températures plus importantes, se déplacent plus vite que les neutres.

Il s'agit d'attirer l'attention sur le phénomène essentiel mis en évidence. Chacune des deux composantes voit sa vitesse moyenne conservée alors que sa quantité est modifiée. C'est donc la cinétique globale du panache qui est modifiée. La mise en forme temporelle des impulsions laser peut créer un plasma contenant plus d'ions « rapides » et moins de neutres « lents ». Les différentes formes temporelles utilisées ont chacune un impact différent sur le processus d'ablation, que la simple extension globale de la durée d'interaction n'explique pas. Cela signifie que la cinétique du panache peut, *a priori*, être contrôlée de la même manière que son ionisation par une boucle d'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser [39, 42].

3.3 Étude du panache d'ablation du bore

Le principal intérêt du bore dans les études menées au laboratoire Hubert Curien est l'inclusion de nanoparticules de ce matériau dans des couches minces de Diamond-Like Carbon [21] pour des applications liées aux microcapteurs thermiques et calorimétriques. C'est donc un matériau dont l'ablation génère de nombreuses nanoparticules qui seront directement observables par leur rayonnement de corps noir, comme expliqué dans le chapitre 1 (page 5). Il s'agit alors d'observer la composition du panache d'ablation afin d'étudier son évolution lorsque le faisceau laser est soumis à une mise en forme temporelle des impulsions. Ici, seules trois formes temporelles ont été utilisées, pour une fluence de 5.5 J/cm^2 : l'impulsion SP non mise en forme, de forme gaussienne et de durée 150 fs, la même impulsion étendue à une durée de 10 ps, et enfin une impulsion double de délai entre les impulsions 15 ps.

3.3.1 Observations expérimentales

L'étude conduit à observer deux composantes régulièrement mises en évidence lors de l'ablation des métaux [12, 59]. La première composante n'est observable que dans la première microseconde après l'interaction, et se présente sous la forme d'un spectre de raies d'émission correspondant à la désexcitation d'espèces atomisées. La seconde se présente sous la forme d'un spectre large lié à l'émission de corps noir des nanoparticules observables à partir de $2 \mu\text{s}$ et jusqu'à $50 \mu\text{s}$ après l'interaction.

3.3.1.1 Composante atomisée

Durant les 100 premières nanosecondes après l'interaction laser, seul un spectre large bande est observable correspondant au bremsstrahlung initial dans le plasma dense. Ce signal est inexploitable pour cette étude. Les raies d'émission du plasma d'ablation du bore sont étudiées entre 100 et 400 ns après interaction, afin d'optimiser le ratio signal sur bruit, l'émission au delà de 400 ns étant pratiquement nulle.

Un premier spectre complet sur toute la fenêtre spectrale d'acquisition de notre dispositif expérimental a été réalisé sans utilisation de mise en forme temporelle (signal SP) et est présenté en figure 3.7. Il est possible d'y distinguer un grand nombre de raies d'émissions relativement intenses.

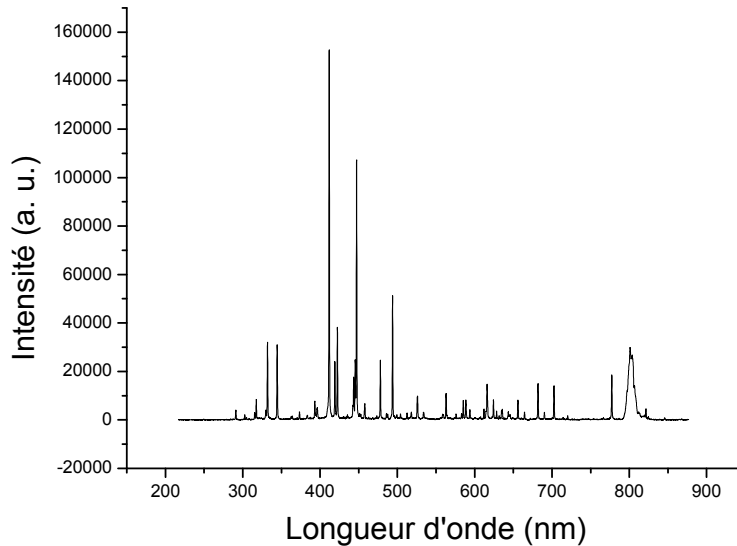


FIGURE 3.7 – Spectre de l'émission atomique du plasma d'ablation du bore généré par laser femtoseconde pour une fluence de 5.5 J/cm^2 .

Cependant, une recherche exhaustive de l'origine des émissions observées [147] n'a permis d'identifier avec certitude que des raies B II correspondant à l'émission générée par des ions B^+ . En effet, la plupart des raies B I correspondant aux atomes neutres ayant pu être identifiées soit sont trop difficiles à distinguer du bruit, soit présentent des ambiguïtés avec des raies B II ou des polluants de surface tels que l'oxygène.

Il n'a donc ici été possible de s'intéresser qu'aux ions dans le plasma. Si des spectres complets ont été acquis à chaque fois, quatre raies parmi les plus marquées ont été sélectionnées à des fins de lisibilité. L'effet de l'utilisation d'une double impulsion de délai 15 ps (DP15) et d'une impulsion longue de durée 10 ps (LP10) par rapport à une impulsion de durée 150 fs classique (SP) peut être observé sur la figure 3.8. De la même manière que dans la partie précédente l'émission de chaque raie a été intégrée pour les différentes formes temporelles présentées, et à chaque fois c'est l'intensité relative à l'émission obtenue pour une impulsion femtoseconde classique qui est reportée.

Les deux formes temporelles utilisées, double impulsion et impulsion élargie, génèrent toutes deux plus d'ions que l'impulsion non mise en forme. L'impulsion longue semble plus efficace à cette fin, permettant une augmentation de moitié de l'émission originale. Il est intéressant également de constater que différentes raies subissent différentes variations d'intensité. Cela peut s'expliquer par une modification de la température du plasma lorsqu'une forme temporelle est utilisée, les niveaux énergétiques de départ et d'arrivée de chaque raies ioniques étant légèrement différents.

Il est mis en évidence la possibilité de modifier la première composante atomisée du panache d'ablation du bore en utilisant la mise en forme temporelle des impulsions laser. Trois plasmas d'intensités différentes ont été générés, l'excitation la plus basse correspondant à l'impulsion femtoseconde standard et la plus haute

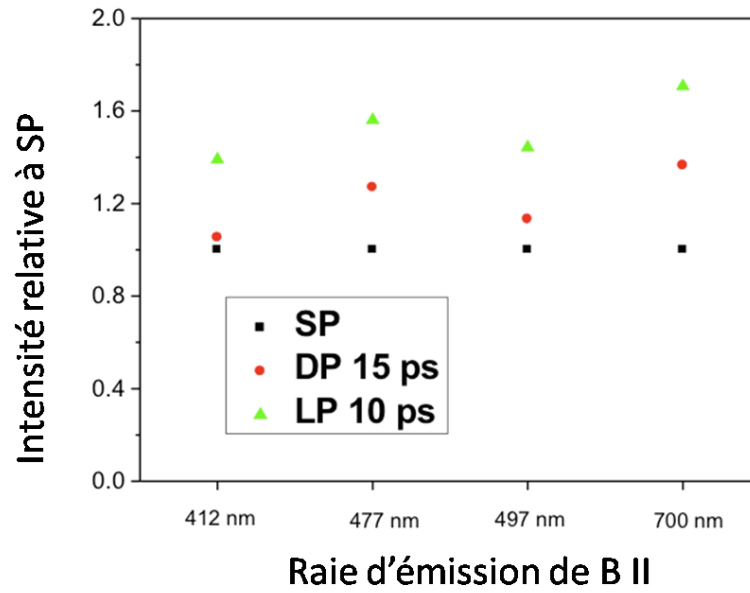


FIGURE 3.8 – Intensité relative des raies engendrées par trois formes temporelles différentes du faisceau laser. La valeur est à chaque fois rapportée à l'émission engendrée par l'impulsion femtoseconde classique SP.

à l'impulsion élargie de durée 10 ps. Il s'agit maintenant de mettre en parallèle ces résultats sur la quantité d'ions générés avec l'observation du nuage de nanoparticules produit lors de l'ablation.

3.3.1.2 Nanoparticules

L'émission des nanoparticules est étudiée entre 2 et 22 μ s après l'interaction. Pour des délais plus courts, elles sont trop proches de la cible pour être réellement observables, et au-delà d'une vingtaine de microsecondes, leur émission se confond trop avec le bruit pour être étudiée de manière pertinente. L'émission a été acquise sur toute la bande spectrale de notre dispositif expérimental dans le cas de l'utilisation des trois formes temporelles présentées précédemment. En raison de la faiblesse du rayonnement de corps noir, un binning a été appliqué sur une largeur spectrale de 50 nm afin d'obtenir un signal exploitable. Les différents spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.9

Les deux formes temporelles utilisées (LP 10 ps et DP 15 ps) génèrent donc un rayonnement de corps noir inférieur à ce qui est obtenu avec une impulsion femtoseconde simple (SP). L'émission totale est pratiquement réduite de moitié dans les deux cas. Il est à noter que c'est ici la double impulsion qui réduit au maximum l'émission des nanoparticules, même si la différence avec une impulsion longue reste faible.

Comme expliqué au paragraphe 1.4.3 (page 27), le rayonnement de corps noir des nanoparticules permet d'accéder à leur température. Deux méthodes peuvent être utilisées à cette fin. D'abord, la loi du déplacement de Wien, qui consiste à pointer le maximum d'émission de corps noir et à relier la longueur d'onde correspondante à la température. Le maximum de l'émission produite en SP correspondrait à une longueur d'onde d'environ 650 nm contre 700 nm pour les émissions observées avec DP15 et LP10. En utilisant la formule modifiée pour les nanoparticules issue de [94], les températures respectives correspondantes sont d'environ 3820 K et 3550 K.

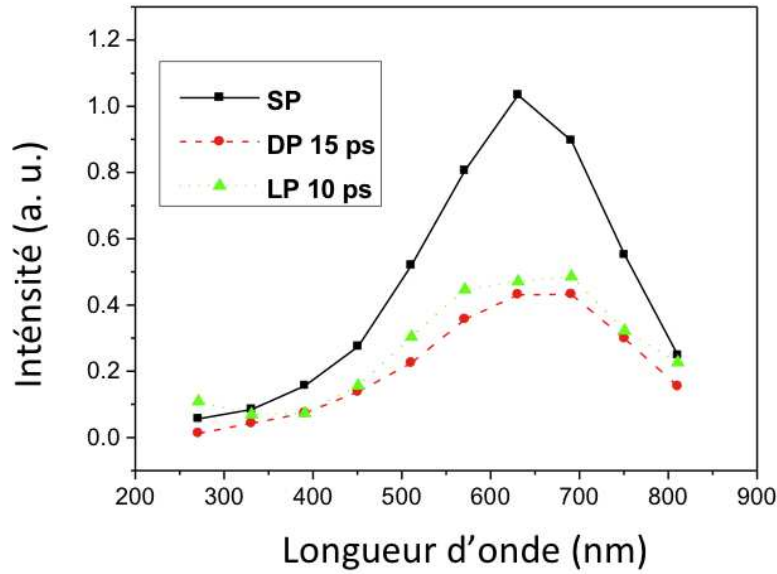


FIGURE 3.9 – Spectres du rayonnement de corps noir de nanoparticules de bore produites par ablation laser lors de l'utilisation de différentes formes temporelles à la fluence de 5 J/cm^2 .

Ces mesures restent cependant très approximatives du fait du binning appliqué aux spectres et de la difficulté à définir le maximum exact du spectre d'émission, et il peut sembler exagéré d'y voir directement une diminution de la température atteinte par les nanoparticules lors de l'utilisation de la mise en forme temporelle telle que proposée ici. La seconde méthode présentée dans le paragraphe 1.4.3 nous a semblé plus précise dans la mesure où tous les points de la courbe peuvent être utilisés. Il s'agit d'effectuer une régression à la loi de Planck présentée en 1.4.3, comme cela a déjà été réalisé sur divers matériaux dans la littérature [12, 110]. En effet, l'équation 1.10 (page 30) mène rapidement à :

$$\ln(I\lambda^5) = -\frac{hc}{k_B T} \times \frac{1}{\lambda} + \ln(2hc^2) \quad (3.1)$$

avec I l'intensité du rayonnement, λ la longueur d'onde, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, k_B la constante de Boltzmann, et T la température que l'on recherche. Ces régressions ont été réalisées pour les trois spectres obtenus avec les différentes formes temporelles des impulsions laser et sont présentées sur la figure 3.10.

Ces courbes montrent clairement des régressions relativement similaires quelles que soient les formes temporelles des impulsions laser utilisées. Les températures obtenues à partir des coefficients de régression sont présentées dans le tableau 3.1.

Forme temporelle de l'impulsion laser	Température (K)
Impulsion simple (150 fs) SP	3213
Double Impulsion de délai 15 ps (DP15)	3316
Impulsion longue (10 ps) LP10	3198

TABLE 3.1 – Température des nanoparticules de bore obtenues avec trois différentes formes temporelles des impulsions laser calculées à partir de la loi de Planck.

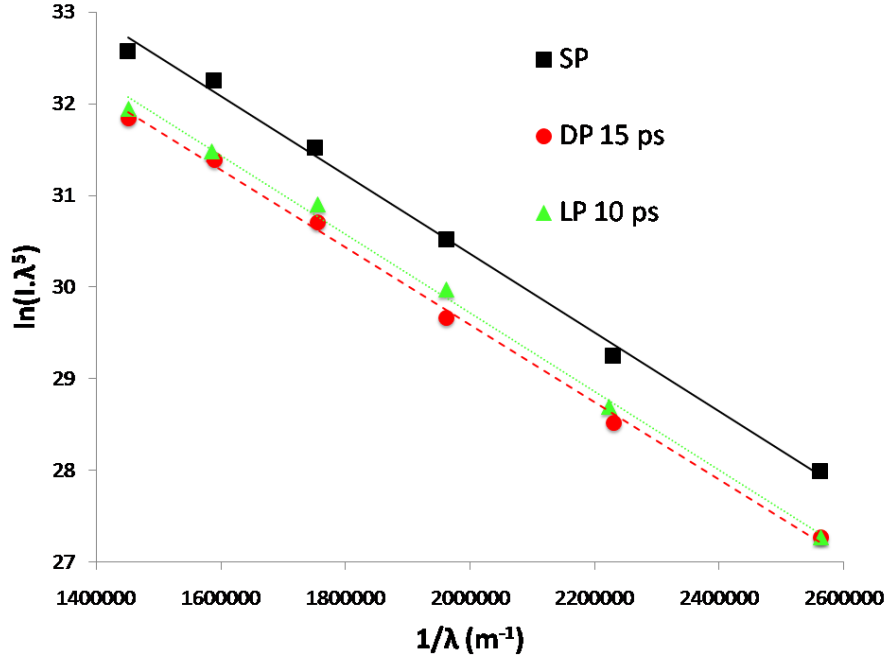


FIGURE 3.10 – Régressions linéaires basées sur la loi de Planck pour l'estimation de la température des nanoparticules de bore à partir des spectres d'émission présentés en figure 3.9.

Les températures sont beaucoup plus proches les unes des autres que lors du calcul basé sur le déplacement de Wien. Il apparaît également un net écart entre les deux méthodes. Il n'y a donc pas de modifications majeures de la température des nanoparticules générées ici par usage de doubles impulsions et d'impulsions élargies.

3.3.2 Discussion

Les résultats montrent que l'utilisation de formes temporelles augmentant la durée d'interaction entre le laser et la matière entraîne ici une augmentation du nombre d'ions produits et une diminution de la quantité de nanoparticules produites. Ce résultat correspond à ce qui a pu être observé lors de l'ablation des métaux dans la littérature [37–39]. L'explication de ce phénomène vient de la moindre pénétration des impulsions longues ou doublées dans les profondeurs du matériau, où sont formées les nanoparticules.

Il est possible de se référer aux résultats des simulations présentées dans la section 3.2.3 sur la figure 3.6 (page 59). L'utilisation de doubles impulsions aboutissait à surchauffer les couches superficielles du matériau, augmentant ainsi localement la température et l'excitation atteinte. Ce surchauffage favorise alors l'éjection de la matière sous forme de plasma ou de vapeur. En effet, dans les simulations, le surchauffage induit par la mise en forme temporelle ne concerne que la partie de la cible qui atteint des températures de l'ordre de quelques dizaines de milliers de K. Or, les nanoparticules, issues de la fusion ou de la recondensation d'une vapeur relativement plus froide [26] sont formées à des températures de l'ordre de quelques milliers de K comme mesuré dans ce travail et dans la littérature [94].

La maximisation de la température atteinte en surface se fait donc au détriment du chauffage des couches plus profondes, c'est-à-dire probablement le lieu où les conditions de densité et de températures propices à la formation des nanoparticules sont atteintes. L'épaisseur de la couche liquide formée dans le cas

de l'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions est ainsi amoindrie, comme suggéré par des simulations dans la littérature [35, 39].

En outre, la température des nanoparticules n'est pas modifiée quelle que soit la forme temporelle utilisée, malgré une forte réduction de leur quantité totale. Cela confirme que les mécanismes de formation ne sont pas atteints en eux-mêmes, mais que seule la quantité totale de matière mise en jeu est modifiée. La température observée correspond bien à la phase liquide du bore, et est comparable au résultat de la littérature pour d'autres matériaux [12, 94, 110].

Il est intéressant de noter l'impact différent de l'impulsion élargie et de l'impulsion double dans ce cadre. En effet, la première génère à la fois moins d'ions et moins de nanoparticules que la seconde. Il ne faut pas perdre de vue que nous n'avons pas accès aux espèces atomisées neutres dans le panache. Il s'agit là de résultats qui ne pourront être expliqués plus clairement qu'en menant des travaux utilisant plus de formes temporelles afin de déterminer des comportements plus nets.

D'un point de vue plus applicatif, pour l'inclusion de nanoparticules de bore dans des couches minces de Diamond-Like Carbon, ces résultats sont insuffisants pour pousser l'étude plus loin en l'état. En effet, s'il apparaît possible de modifier la quantité totale de nanoparticules produites par ablation laser en modifiant la forme temporelle des impulsions, cela est loin d'être l'unique paramètre à contrôler dans ce cas. En effet, la quantité de nanoparticules incluses dans les couches minces de Diamond-Like Carbon est déjà contrôlable par d'autres méthodes [20, 21]. Il manque ici un accès aux autres paramètres des nanoparticules produites, en particulier leur distribution en taille.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons apporté des compléments aux études précédemment menées au laboratoire Hubert Curien. Dans le cas de l'aluminium, la possibilité de modifier et d'optimiser l'ionisation du plasma en appliquant diverses formes temporelles aux impulsions laser a été confirmée et expliquée via des simulations hydrodynamiques de l'expansion de la cible d'ablation. En outre, il est mis en évidence un seuil de saturation en fluence au delà duquel il devient complexe d'optimiser l'excitation du panache. Enfin, l'évaluation complémentaire des vitesses des différentes composantes du panache d'ablation montre que celles-ci sont constantes vis à vis des formes temporelles utilisées dans le cadre de notre étude. Cela confirme donc une détente libre du panache et la possibilité de contrôler le flux du panache d'ablation par l'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions laser.

Dans le cas de l'ablation du bore, une analyse de la composante atomisée a été effectuée et permet de constater une augmentation de la quantité d'ions produits lors de l'utilisation d'une double impulsion ou d'une impulsion élargie plutôt qu'une impulsion simple. La quantité de nanoparticules produites est en revanche réduite, sans que leur température soit affectée, ce qui met en évidence la conservation des mécanismes de génération de cette composante du panache. Toutefois, il n'apparaît pas utile de mettre en place une boucle d'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser pour améliorer la production de nanoparticules à partir des seuls paramètres évalués ici (température et quantité). Il s'agit d'abord de mettre en place un dispositif d'analyse *in situ* de la taille des nanoparticules à cette fin, ce qui sera réalisé dans le chapitre 5 (page 105).

De manière générale, la possibilité de contrôler la cinétique du panache d'ablation semble extrêmement prometteuse dans le cadre de la génération de couches minces par ablation laser, car elle laisse entrevoir la possibilité de contrôler un certain nombre de phénomènes élémentaires liés à la formation des couches et dépendant de l'énergie cinétique et du flux des espèces. Cela s'ajoute à la possibilité d'utiliser la mise en forme temporelle des impulsions laser pour comprendre le processus d'ablation en régime ultrabref au niveau fondamental. Par la suite, nous nous proposons d'utiliser la mise en forme temporelle des impulsions laser pour comprendre et modifier l'ablation du graphite, et ainsi contrôler les propriétés des couches de Diamond-Like Carbon produites.

Chapitre 4

Influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le panache d'ablation du graphite et la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons couplé la caractérisation expérimentale du panache d'ablation laser avec des simulations numériques. Cela a permis d'illustrer la modification de l'interaction laser-matière par la mise en forme temporelle des impulsions laser. La profondeur du matériau atteinte par l'impulsion, la distribution de température dans la cible ainsi que les produits d'ablation ont subi d'importants changements.

L'un des enjeux essentiels de la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon est le contrôle du taux d'hybridation sp^3/sp^2 au sein du matériau. Il a régulièrement été démontré que l'utilisation de lasers femtoseconde pour l'ablation du graphite (voir section 1.2.1 page 6) était, à cette fin, moins efficace que l'utilisation de lasers nanoseconde. Dans ce dernier cas, il existe une possibilité de contrôler l'énergie des espèces en modifiant la fluence laser [52], afin de la centrer autour de 100 eV, condition optimale pour le processus de subplantation [17] responsable de la quantité d'hybridation sp^3 . Cela n'est pas aussi facile en régime femtoseconde, en particulier à cause de la nature multimodale du panache d'ablation [55]. Les espèces présentent une distribution en vitesse beaucoup plus large et moins dépendante de la fluence que celles observées dans un panache créé par un laser nanoseconde.

Nous nous proposons ici d'agir sur d'autres paramètres que la fluence afin de tenter d'optimiser la qualité de couches minces de DLC déposées par ablation laser ultrabrève. La modification de la longueur d'onde présente pour nous un intérêt limité. JEGENYES *et al.* ont montré qu'elle pouvait avoir une influence sur l'ablation de carbone vitreux [51]. Nous nous intéressons dans ce travail à l'ablation du graphite, qui est un conducteur et possède donc une quantité importante d'électrons libres pouvant absorber la lumière quelle que soit la longueur d'onde. Il ne peut ainsi y avoir qu'une influence mineure de ce paramètre, et aucun contrôle fin ne sera possible. La mise en forme temporelle nous semble en revanche une méthode intéressante pour contrôler le contenu du plasma, et en particulier les propriétés énergétiques des différentes espèces.

L'interprétation théorique des résultats ne pourra toutefois pas bénéficier de simulations numériques comme dans la partie précédente. Contrairement au cas de l'aluminium [86], il n'existe pas d'équation d'état du graphite permettant la mise en place de simulations hydrodynamiques telles que celles développées au Laboratoire Hubert Curien. Si les propriétés conductrices du graphite peuvent permettre un certain nombre de comparaisons pertinentes avec les métaux, il existe des différences importantes. L'une des plus notables est l'inexistence d'une phase liquide stable du carbone, qui prévient la génération de nanoparticules par nucléation en phase gazeuse et ébullition en phase liquide observée pour les métaux.

La compréhension des mécanismes d'ablation du graphite en régime femtoseconde peut aussi se faire à la lumière des simulations de dynamique moléculaire [148–150]. Les particularités mises en exergue viennent de la structure cristalline du graphite, avec des liaisons covalentes fortes à l'intérieur des plans hexagonaux, et des liaisons plus faibles entre les plans. Deux mécanismes principaux d'ablation ont pu être mis en évidence, selon la fluence laser déposée, illustrés sur la figure 4.1 issue de [148].

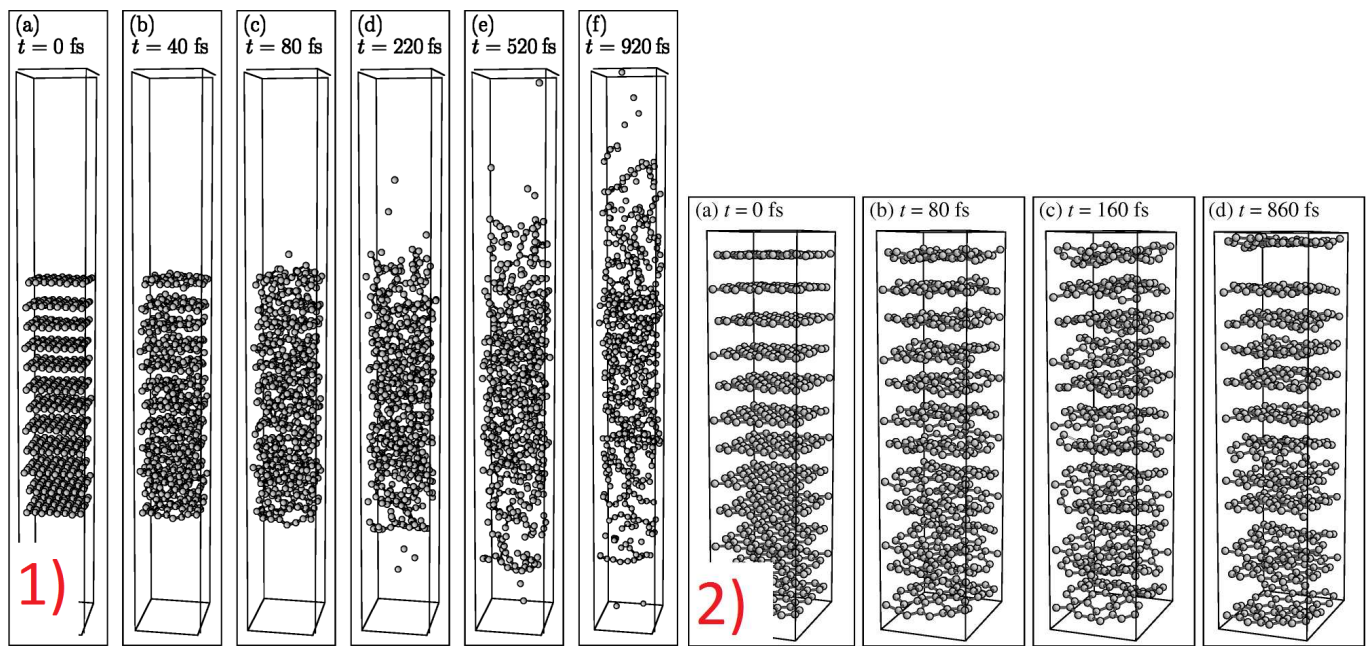


FIGURE 4.1 – Simulations numériques de l'ablation du graphite par une impulsion de durée 20 fs et une fluence de 1) 0.35 J/cm^2 2) 0.21 J/cm^2 . Les temps indiqués sont calculés à partir du pic d'intensité laser. D'après [148].

Le premier, apparaissant à basse fluence, est unique au graphite (Figure 4.1 2)). L'impulsion induit de fortes oscillations des plans graphitiques les uns par rapport aux autres. Cependant, l'énergie transférée aux atomes de carbone n'induit pas de vibrations hors plan suffisantes pour détruire la structure des plans. Ceux-ci restent donc intacts, et peuvent se percuter. Pour une intensité suffisante, cela mène à l'éjection de plans entiers. Ce mécanisme a été proposé pour la génération de graphène par photoexfoliation par laser femtoseconde de feuillets de graphène [151]. Des expériences ont démontré la validité de ce processus pour la réalisation de couches de graphite ultramince par irradiation de cibles de graphite pyrolytique hautement ordonné [152].

Lorsque l'énergie augmente, les centres du réseau cristallin de graphite se mettent à osciller hors des plans graphitiques de manière désordonnée. En quelques dizaines de femtosecondes a lieu une fusion ultrarapide du graphite [150], comme illustrée sur la figure 4.1 1). Il est également à noter que la densité

d'état est alors comparable à celle d'un métal [149], ce qui rend dans une certaine mesure la comparaison avec les simulations sur l'aluminium pertinente. Cette phase liquide est métastable, et subit une expansion rapide sous la forme de l'éjection de monomères ou de chaînes de carbone.

Nous allons maintenant étudier le panache d'ablation du graphite au moyen de la spectroscopie optique d'émission résolue spatialement afin de comprendre comment ces différents processus d'ablation sont affectés par la mise en forme temporelle des impulsions laser.

4.2 Étude préliminaire du panache d'ablation du graphite généré par une irradiation femtoseconde

4.2.1 Composition du panache d'ablation

Dans un premier temps, il s'agit de connaître la composition exacte du panache d'ablation du graphite. Le spectre d'émission de celui-ci a été étudié pour différentes fluences laser en utilisant des impulsions de durée constante 70 fs. Un exemple de spectre réalisé à une fluence de 2.4 J/cm^2 pour 10000 tirs laser est présenté sur la figure 4.2. L'acquisition est réalisée entre 100 et 700 ns après interaction afin de ne pas enregistrer le bremsstrahlung qui suit immédiatement l'irradiation, et parce que l'émission est quasi inexistante après 700 ns.

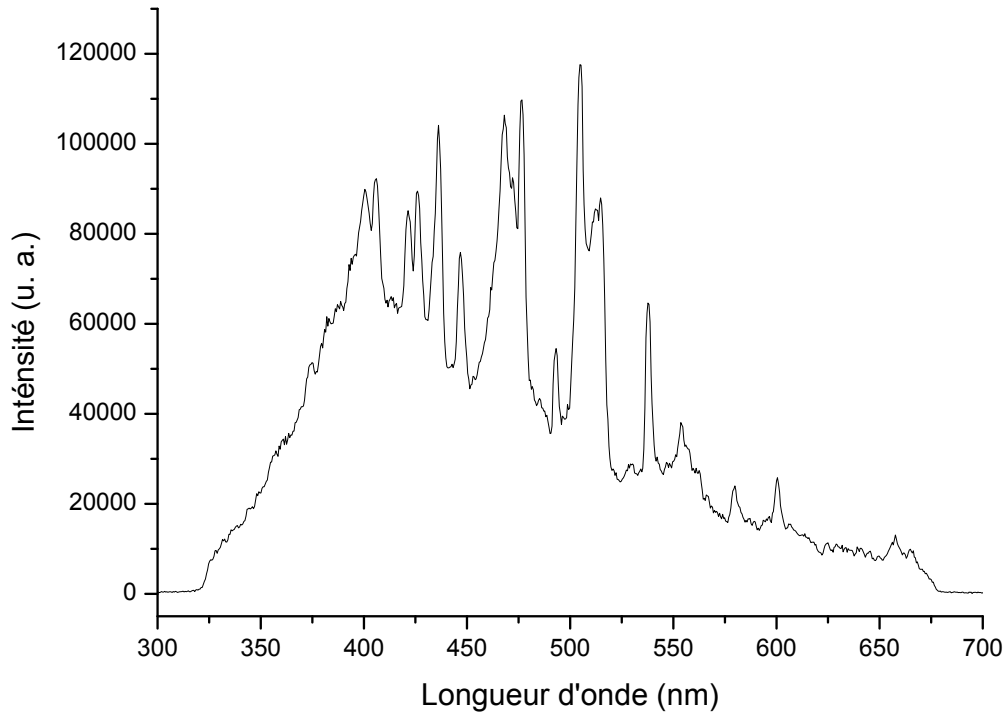


FIGURE 4.2 – Spectre du panache d'ablation du graphite enregistré entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser à une fluence de 2.4 J/cm^2 .

Différents types d'émission sont observables dans le panache. En plus de l'émission optique correspondant à des atomes C et ions C^+ et C^{++} dans des états excités (identifiés grâce à [147]) apparaissent des bandes d'émission correspondant à des molécules (identifiables via [153]). Plusieurs bandes diffuses dégradées vers l'ultraviolet correspondent aux bandes de Swan [153], caractéristiques du rayonnement vibrationnel des molécules de C_2 . Aux alentours de 400 nm se présente une bande plus large, qui présente les caractéristiques associées au « $\lambda 4050$ Comet-Head Group » décrit dans [153], et qui a été précédemment identifiée comme témoin de la présence de C_3 dans le cadre de l'ablation du graphite en régime femtoseconde [110]. Ces bandes n'apparaissent pas clairement sur la figure 4.2 à cause de la présence d'un certain nombre de raies d'émissions parasites. Leur discrimination se révèle plus facile lors de l'utilisation de la résolution spatiale du système de spectroscopie optique d'émission utilisé, comme visible sur la figure 4.3 représentant le spectre résolu spatialement à partir duquel a été réalisé le spectre de la figure 4.2. Même sur un temps d'intégration long il est possible de voir que les différentes émissions ne prennent pas place à la même distance de la cible : les bandes d'émission dues aux molécules apparaissent près de la cible tandis que les raies d'émission due aux atomes et aux ions apparaissent plus loin.

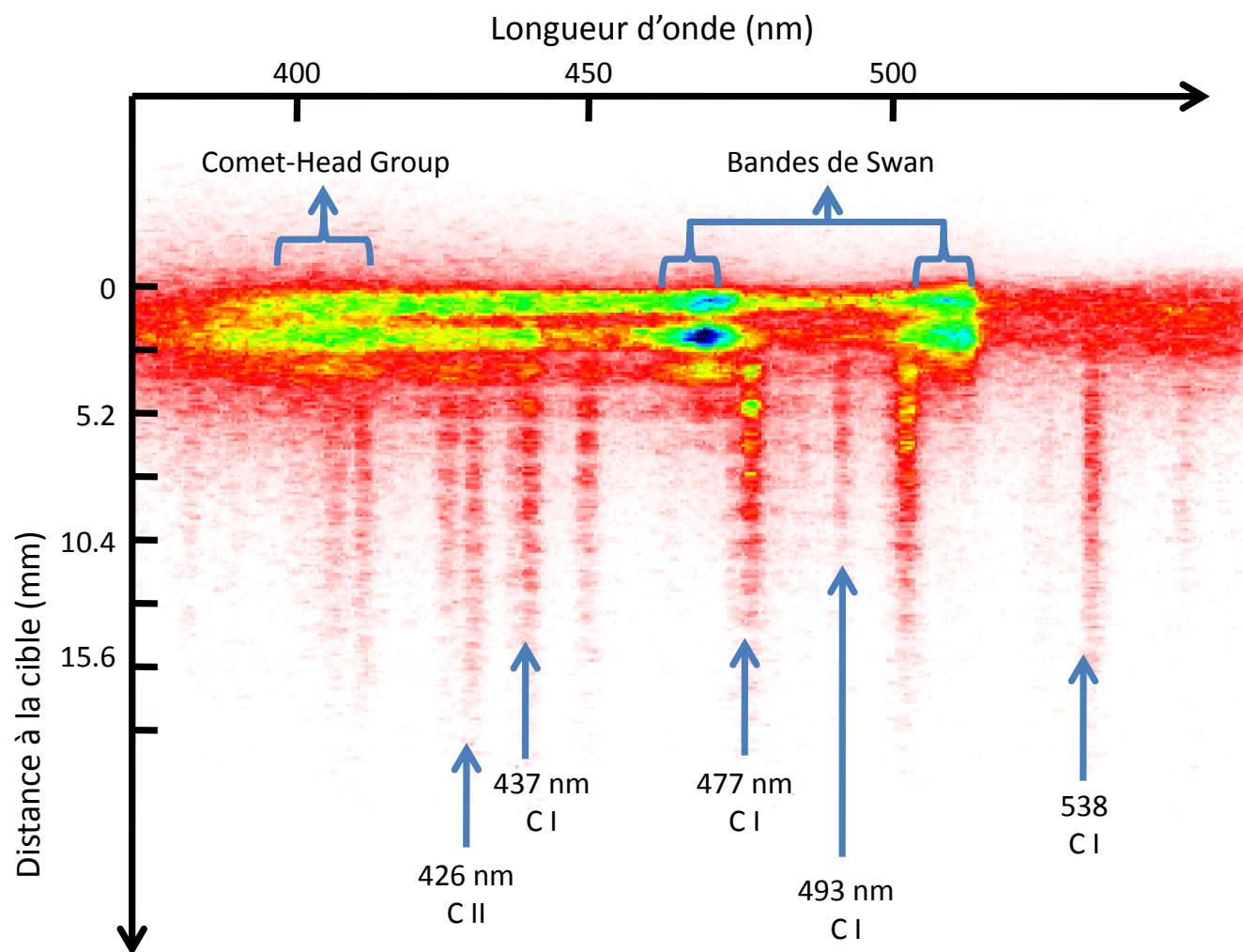


FIGURE 4.3 – Spectre résolu en espace du panache d'ablation du graphite enregistré entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser à une fluence de 2.4 J/cm^2 . L'intensité lumineuse va du rouge vers le bleu.

Les principales émissions observées et caractérisées ici sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Nom de l'émission	Longueur d'onde (nm)	Espèce associée	Transition			Référence
$\lambda 4050$ Comet-Head Group	405.0	C ₃	$^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$			[153]
Bande de Swan	473.7	C ₂	$A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$			[153]
Bande de Swan	516.5	C ₂	$A^3\Pi_g - X'^3\Pi_u$			[153]
			Terme, J		Niveaux	
			Départ	Arrivée	énergétiques	
C I	437.137	C	$^1P^o, 1$	$^1P, 1$	7.685 – 10.520	[147]
C I	477.175	C	$^3P^o, 2$	$^3P, 2$	7.488 – 10.085	[147]
C I	493.205	C	$^1P^o, 1$	$^1S, 0$	7.684 – 10.198	[147]
C I	538.034	C	$^1P^o, 1$	$^1P, 1$	7.685 – 9.989	[147]
C II	426.7	C ⁺	$^2D, 5/2$	$^2F^o, 5/2$	18.046 – 20.951	[147]
C II	463.91	C ⁺	$^2P^o, 3/2$	$^2D, 3/2$	20.150 – 22.822	[147]
C II	513.29	C ⁺	$^4P^o, 3/2$	$^4P, 5/2$	20.704 – 23.119	[147]
C III	406.89	C ⁺⁺	$^3F^o, 3$	$^3G, 3$	39.924 – 42.970	[147]

TABLE 4.1 – Principales émissions observées dans le panache et dont l'étude est ici développée.

4.2.2 Influence de la fluence sur le panache d'ablation laser

Il est maintenant question de quantifier l'impact de la fluence laser sur la composition du panache d'ablation. À cette fin, une série de spectres de l'émission optique du panache d'ablation du graphite a été réalisée en modifiant la fluence laser entre 1 et 4 J/cm² la fluence maximale autorisée dans la configuration utilisée. L'émission a été acquise entre 100 et 700 ns après impact laser pour 10000 tirs laser sur la cible. Hormis pour la raie C III, toutes les bandes et raies d'émission présentes dans le tableau 4.1 ont été intégrées spatialement et spectralement. Le cas de la raie C III est particulier, en ce qu'elle n'apparaît qu'à la plus haute fluence laser possible, pour des délais et des formes temporelles des impulsions laser particuliers. Les problèmes posés par sa détection seront décrits plus loin.

La figure 4.4 présente l'évolution de l'intensité totale de l'émission de chacune des raies et bandes en fonction de la fluence laser. Les émissions dues aux molécules de C₃ et C₂ tendent à augmenter avec l'augmentation de la fluence laser. Cependant, l'émission des C₃ chute fortement lorsque la fluence maximale est atteinte. Cette augmentation apparaît relativement linéaire et modérée, l'émission enregistrée à 4 J/cm² restant du même ordre de grandeur qu'à 1 J/cm².

Les émissions dues aux atomes neutres et aux ions C⁺ augmentent de manière beaucoup plus importante avec la fluence. En effet, les différentes raies d'émission ne sont pratiquement pas visibles à 1 J/cm² et deviennent beaucoup plus significatives lorsque l'énergie déposée augmente. En outre, il apparaît que l'augmentation de l'intensité devient plus marquée à partir de 2.4 J/cm², notamment concernant les raies ioniques. L'augmentation de la fluence laser va donc de pair avec une augmentation de la proportion de monomères dans le panache d'ablation, et notamment des ions C⁺. Un complément apporté à cette étude quantitative peut provenir de l'étude de la localisation des différentes espèces dans le panache d'ablation au cours du temps.

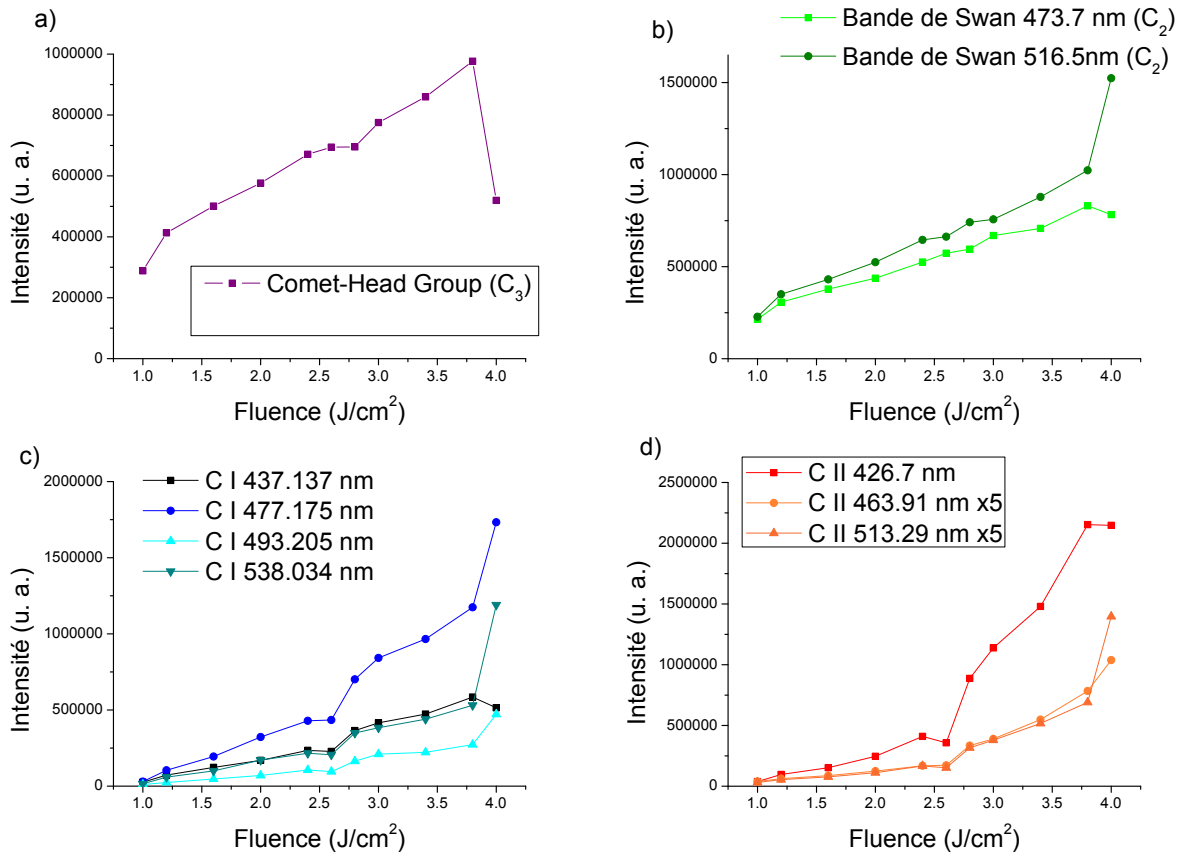


FIGURE 4.4 – Évolution des différentes émissions du panache d'ablation du graphite généré par un laser de durée d'impulsion 70 fs en fonction de la fluence laser employée a) Émission $\lambda 4050$ Comet-Head Group b) Bandes de Swan c) C I d) C II (l'intensité des deux raies les plus faibles a été multipliée par 5). L'émission a été acquise entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser.

Différents spectres enregistrés à différentes fluences sont représentés sur la figure 4.5. Aux trois fluences les plus faibles (1, 1.3, 2.4 J/cm²) l'acquisition est effectuée entre 200 et 300 ns après l'impact laser, contre 150 et 200 ns pour la fluence de 4 J/cm². À 1 et 1.3 J/cm² l'acquisition intègre 90000 tirs laser, contre 20000 tirs à 2.4 J/cm² et 30000 à 4 J/cm². Ces paramètres ont été ajustés pour optimiser la détection de l'ensemble des espèces.

À la fluence la plus basse, 1.0 J/cm² (figure 4.5 a)), le panache présente essentiellement une émission liée à la présence de molécules près de la cible d'ablation. Quelques raies d'émission se distinguent faiblement légèrement plus éloignées de la cible d'ablation. Lorsque la fluence augmente à 1.3 J/cm² (figure 4.5 b)), de nombreuses raies d'émission apparaissent nettement plus brillantes et à une distance plus importante de la cible. Toutes ces raies correspondant à des atomes C et des ions C^+ apparaissent sensiblement à la même distance de la cible. Il s'agit donc d'un plasma partiellement ionisé.

Un schéma pratiquement similaire se dessine à 2.4 J/cm² (figure 4.5 c)) avec des raies globalement plus intenses. Seulement, la raie d'émission C II correspondant aux ions C^+ fait apparaître deux composantes spatiales. La composante la plus importante occupe la même plage de distance que les raies C I. La seconde composante, très faiblement lumineuse, témoigne de la présence d'une composante plasma entièrement ionisée à une distance de la cible supérieure aux neutres.

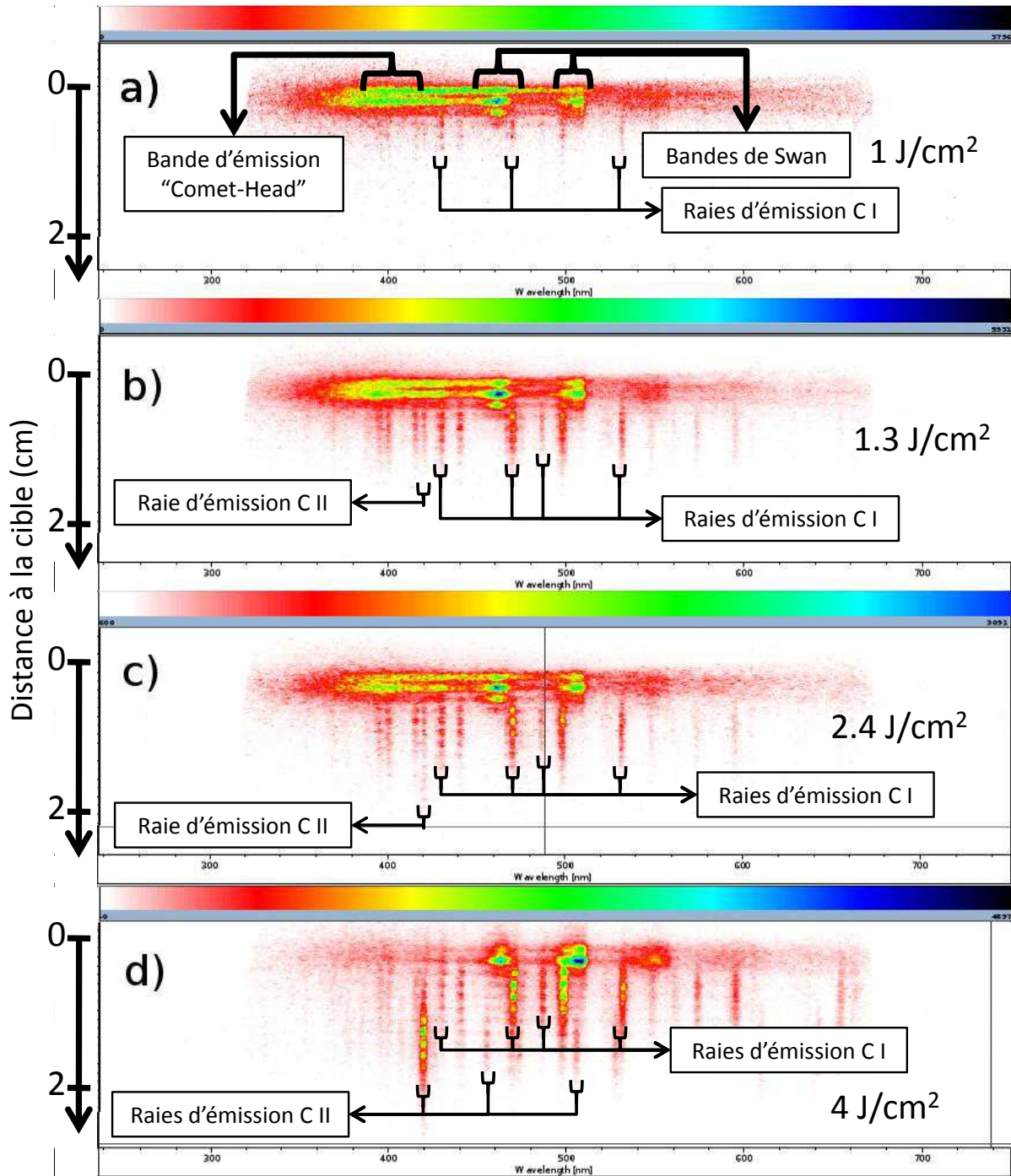


FIGURE 4.5 – Spectres résolus spatialement de l'émission du panache d'ablation du graphite enregistrés a) b) c) entre 200 et 300 ns après l'impact laser d) entre 150 et 200 ns après l'impact laser pour différentes fluences a) 1.0 J/cm² b) 1.3 J/cm² c) 2.4 J/cm² d) 4 J/cm². La cible se trouve en haut des spectres.

À 4 J/cm^2 , de nouvelles raies C II apparaissent avec une intensité suffisante pour être facilement détectées. Les trois raies C II sont cette fois-ci clairement séparées des raies C I, et se situent à une distance supérieure à la cible. L'augmentation de la fluence a donc permis de créer une composante fortement ionisée en avant du panache d'ablation du carbone.

Spatialement, le panache d'ablation peut se décomposer en une composante moléculaire proche de la cible, dominée par l'émission des molécules de C_2 et C_3 . Vient ensuite une composante partiellement ionisée à une distance plus importante de la cible, lieu principal de l'émission des C I. Par abus de langage, cette composante sera nommée composante neutre par la suite. Ensuite, à une distance encore supérieure à la cible apparaît une composante totalement ionisée caractérisée par des raies d'émission correspondant aux ions C^+ .

Enfin, une dernière composante a pu être identifiée en étudiant le spectre d'émission à 4 J/cm^2 pour des délais très courts après l'interaction (40 à 60 ns). Il s'agit d'une raie C III correspondant à la présence d'ions deux fois ionisés C^{++} dans le panache. Cette raie s'avère très peu visible lorsque la durée d'impulsion du laser est très courte, 70 fs dans cette étude préliminaire. Elle n'a en effet pu être mise en évidence que plus tard, lorsque la forme temporelle des impulsions laser a été modifiée. Il apparaît cependant intéressant de présenter ici un spectre mettant en évidence sa présence, dans la figures 4.6. Cette raie C III a son maximum d'émission en avant de celui de la raie C II à 426 nm, ce qui témoigne de l'existence d'ions deux fois ionisés en front du panache d'ablation.

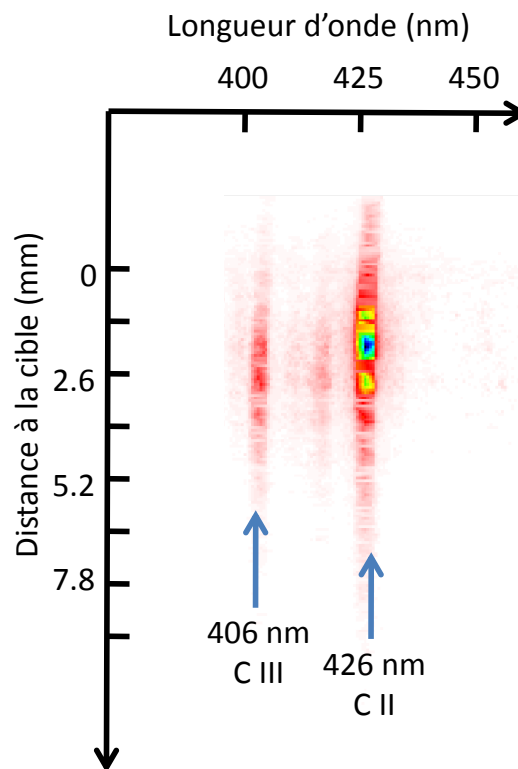


FIGURE 4.6 – Spectre résolu en espace du panache d'ablation du graphite enregistré entre 40 et 60 ns après interaction laser pour 2000 tirs laser à une fluence de 4 J/cm^2 . La durée d'impulsion du laser est de 10 ps.

Il apparaît donc opportun de s'intéresser à l'effet d'une mise en forme temporelle des impulsions laser sur la composition globale du panache d'ablation du carbone.

4.3 Effet de la mise en forme temporelle des impulsions sur l'ablation du graphite

4.3.1 Spectres d'émission optique du panache plasma

Dans un premier temps, un nombre restreint de formes temporelles a été appliqué au laser afin de mesurer les effets sur les panaches d'ablation générés à différentes fluences. Il s'agit de repérer pour quelles énergies déposées la mise en forme temporelle des impulsions laser aura un impact intéressant sur le panache d'ablation. Ces résultats sont présentés sur la figures 4.7. Les spectres ont été réalisées à quatre fluences différentes : 1, 1.3, 2.4 et 4 J/cm² avec trois formes temporelles différentes : l'impulsion standard non mise en forme SP, des doubles impulsions séparées par 1 ps DP01 et des doubles impulsions séparées par 24 ps DP24. Les acquisitions se font entre 100 et 700 ns après interaction laser, avec 30000 tirs laser à 1 et 1.3 J/cm² (figure 4.7 a) et b)), 10000 tirs laser à 2.4 et 4 J/cm² (figure 4.7 c) et d)).

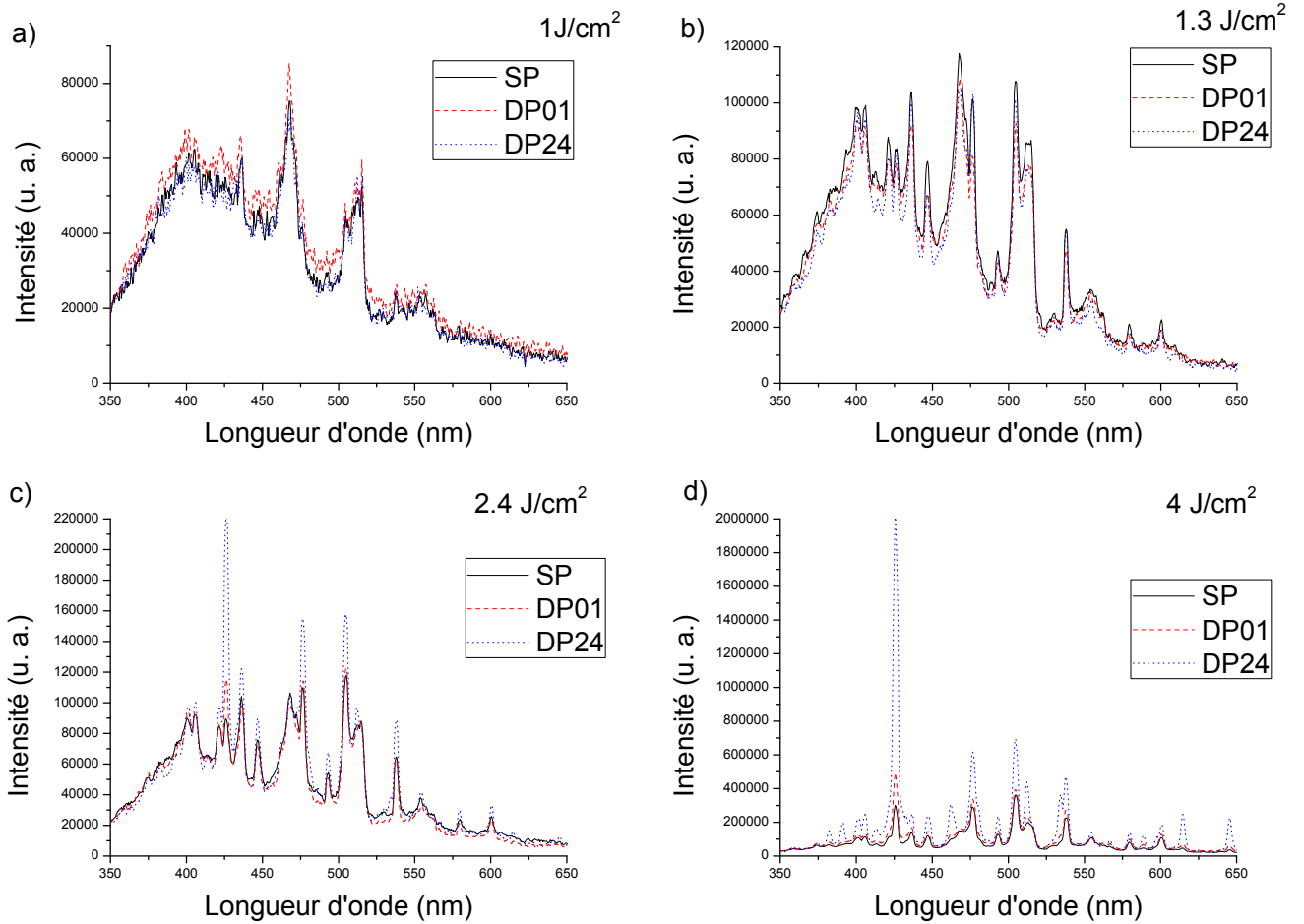


FIGURE 4.7 – Spectres d'émission du panache d'ablation du graphite générés par différentes formes temporelles du laser : SP : impulsion standard de durée 70 fs, DP01 : deux impulsions séparées d'un délai de 1 ps, DP24 : deux impulsions séparées d'un délai de 24 ps.

Pour les deux fluences les plus faibles utilisées, 1 et 1.3 J/cm² (figure 4.7 a) et b)), le spectre du panache d'ablation est globalement peu affecté par les doubles impulsions utilisées. La double impulsion de délai court 1 ps augmente légèrement l'émission du panache d'ablation généré à 1 J/cm² tandis que la

double impulsion de délai 24 ps produit le même spectre qu'en SP. À 1.3 J/cm^2 , l'utilisation de DP01 et DP24 n'aboutit qu'à une légère diminution de l'émission du panache. Cela semble contradictoire avec les résultats obtenus sur les métaux [40] dans le chapitre 3 (page 53), où c'était à faible fluence qu'avaient lieu les modifications les plus importantes du panache d'ablation laser.

En revanche, à 2.4 J/cm^2 et 4 J/cm^2 , les différentes raies d'émission correspondant aux neutres et aux ions du panache d'ablation connaissent des modifications d'intensité importantes, particulièrement visibles pour les doubles impulsions séparées de 24 ps. Elles prennent en outre une telle importance qu'il devient difficile d'estimer le comportement réel des bandes d'émission moléculaires qui se fondent dans les pieds des différentes raies neutres ou ioniques.

Par la suite, nous allons nous concentrer sur la caractérisation du panache d'ablation à 2.4 J/cm^2 et 4 J/cm^2 . C'est en effet là que la mise en forme semble avoir les effets les plus importants. En outre, comme il a été vu dans la section précédente, à ces fluences le panache se décompose en plusieurs composantes spatiales dont il paraît intéressant de modifier la quantité et la vitesse dans le cadre du dépôt de couches minces de Diamond-Like Carbon. En particulier à 2.4 J/cm^2 commence à apparaître une composante ionisée en front du panache d'ablation que la mise en forme temporelle est susceptible de rendre réellement consistante.

4.3.2 Composition du panache

Dans cette section les acquisitions sont réalisées sur toute la durée d'émission du panache d'ablation. Cela correspond à des délais de déclenchement de l'intensificateur entre 100 et 700 ns après l'interaction, afin d'éviter l'enregistrement du bremsstrahlung. Pour obtenir un signal suffisant et stable, chaque acquisition correspond à 10000 ouvertures de l'intensificateur (soit 10000 panaches générés), et est moyennée 5 fois. Seule la raie d'émission C III a été étudiée pour une fenêtre temporelle différente, entre 40 et 60 ns après l'interaction, car elle n'est pas visible à des délais supérieurs, avec 2000 ouvertures de l'intensificateur, moyennées 5 fois. À l'analyse optique du panache sont jointes des mesures de profondeur du cratère d'ablation, qui renseignent sur la quantité totale de matière éjectée.

Des doubles impulsions ont été créées au moyen d'un interféromètre de Michelson comme présenté dans le chapitre 2 (page 33), et des impulsions plus longues ont été obtenues en désalignant les réseaux de compression en sortie de l'étage d'amplification du laser. Les résultats sont présentés sous la forme du ratio de l'émission obtenue en appliquant une forme temporelle sur l'émission obtenue sans cette mise en forme. De la même manière, l'évolution de la profondeur d'ablation repose sur le ratio de la profondeur obtenue avec mise en forme temporelle sur la profondeur obtenue avec l'impulsion standard (SP). Ces ratios sont appelés facteur de multiplication. Il faut ici préciser que la surface d'ablation observée au microscope dans toute cette étude était constante quelle que soit la forme temporelle utilisée pour une fluence donnée. L'évolution de la profondeur d'ablation renseigne donc parfaitement sur l'évolution du volume total ablaté. En revanche, la fluence a, logiquement, un effet sur la taille de la zone ablatée. Pour une impulsion femtoseconde sans mise en forme temporelle, la surface du cratère d'ablation est d'environ $19000 \mu\text{m}^2$ et sa profondeur de $55 \mu\text{m}$ pour 1000 tirs à 4 J/cm^2 , contre environ $13000 \mu\text{m}^2$ et une profondeur de $65 \mu\text{m}$ pour 2000 tirs à 2.4 J/cm^2 . La modification du nombre de tirs selon la fluence utilisée est due aux limites de l'utilisation du microscope optique dans la mesure de l'évolution de la profondeur des cratères d'ablation lorsque la forme temporelle des impulsions change. En effet, dans l'idéal il s'agit de disposer des cratères les plus profonds possibles pour distinguer des variations de profondeur d'ablation, la résolution en z du microscope étant fixe à $1 \mu\text{m}$

avec l'objectif utilisé. Augmenter le nombre de tirs est alors un moyen simple d'augmenter la profondeur du cratère. En revanche, au-delà d'une certaine profondeur, la lumière du microscope n'est plus réfléchiée par le fond du cratère, et il devient difficile de faire la mise au point. Dans le cas de l'ablation de cibles de graphite, il devient difficile de mesurer des profondeurs supérieures à $80\text{ }\mu\text{m}$. Le nombre de tirs effectués est ainsi un compromis entre ces deux nécessités. Les mesures de profondeur du cratère d'ablation ont été moyennées 5 fois chacune.

La figure 4.8 présente les résultats de l'étude menée à 4 J/cm^2 . Les C_2 , C, C^+ et C^{++} sont à chaque fois associés à une seule bande ou raie d'émission, à des fins de clarté. En effet, les différentes émissions présentées dans le tableau 4.1 (page 73) correspondant à une même espèce présentent à chaque fois un comportement quantitativement similaire. Il est à noter que la mise en forme temporelle à des échelles inférieures à 1 ps provoque ici peu d'effets, que ce soit avec des doubles impulsions ou des impulsions élargies. L'augmentation de la durée d'impulsion ou du délai entre des doubles impulsions a pour conséquence une diminution de la profondeur d'ablation et de la quantité de C_2 . Dans le cas des impulsions longues, l'augmentation de la durée d'interaction provoque, à partir d'1 ps une augmentation de l'émission due aux neutres et aux ions. En ce qui concerne les doubles impulsions, l'augmentation du délai va d'abord provoquer une augmentation de l'émission des neutres et des ions, jusqu'à rencontrer un maximum d'émission. Ce maximum correspond à un délai de 16 ps pour les ions C^{++} et de 24 ps pour les ions C^+ et les neutres C. Au delà, l'émission décroît jusqu'à tomber en dessous de son niveau d'origine (obtenu pour une seule impulsion). Cela correspond à un délai de 48 ps pour les ions C^{++} et de 96 ps pour les ions C^+ .

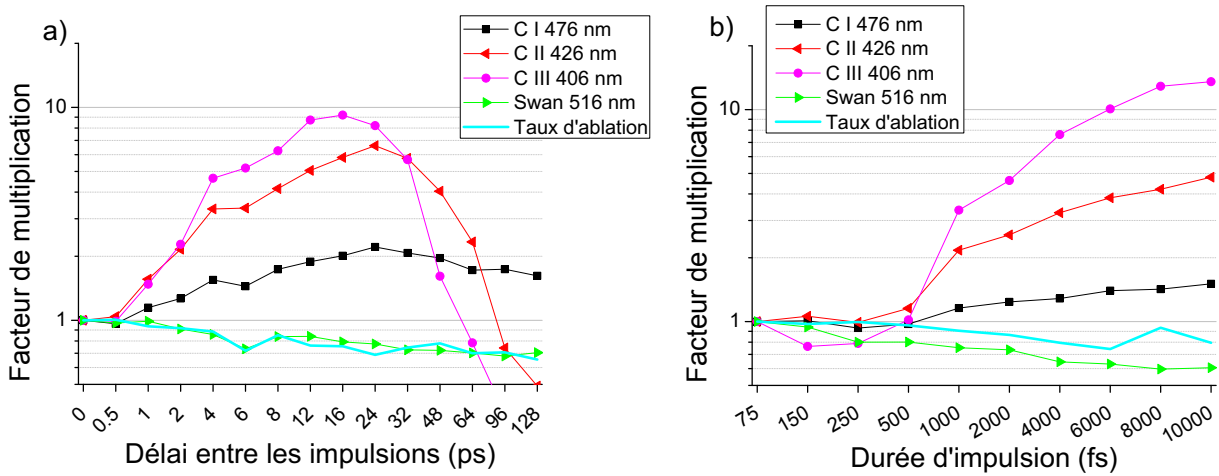


FIGURE 4.8 – Évolution du signal issu de différentes lignes et bandes d'émission du panache d'ablation ainsi que du taux d'ablation lors de l'utilisation de a) doubles impulsions ou b) longues impulsions, pour une fluence laser de 4 J/cm^2 .

Il est intéressant d'observer les différences entre l'impact des impulsions doubles et des impulsions longues. Il est d'abord noté que l'extension de la durée d'impulsion sur la plage accessible expérimentalement ne permet pas d'obtenir un maximum d'émission des ions et des neutres, contrairement au cas des doubles impulsions. Il est nécessaire de rappeler que les doubles impulsions sondent une échelle de temps d'une centaine de picosecondes contre seulement une dizaine pour les longues impulsions. Afin de s'affranchir de ces différences de durées totales d'interaction, il est pertinent de considérer la quantité totale de matière ablatée et de regarder sous quelle forme cette matière est ablatée. Il s'agit de comparer l'émission des

différentes espèces (molécules, neutre, ions) en fonction de la profondeur d'ablation atteinte selon que des doubles impulsions ou des longues impulsions sont utilisées. C'est l'objet de la figure 4.9.

Pour une même profondeur d'ablation, le panache généré par une impulsion longue plutôt qu'une double impulsion contiendra globalement moins de C_2 (figure 4.9 a)). Ensuite sont étudiées les évolutions de la quantité d'atomes de C par rapport aux C_2 (b)) et d'ions C^+ par rapport aux neutres C (c)). Quelle que soit la forme temporelle, ces rapports évoluent de la même façon lorsque la quantité de matière ablatée diminue. Les figures 4.9 c) et d) font apparaître un groupe de points correspondant à de faibles rapports d'émission pour les plus faibles quantités d'ablation. Ces points correspondent à des doubles impulsions avec des délais très longs, lorsque l'émission optique des ions chute fortement. Sur la figure 4.9 d) apparaît l'évolution du rapport entre les ions deux fois ionisés et les ions une fois ionisés. L'utilisation d'impulsions longues favorise la génération de C^{++} par rapport aux impulsions doubles. Globalement, il est possible de conclure que pour une quantité d'ablation donnée, les impulsions longues vont générer un panache contenant moins de molécules et plus de monomères excités ou ionisés que les impulsions doubles.

La même étude a été réalisée avec une fluence plus faible de 2.4 J/cm^2 , et est présentée sur la figure 4.10. Les C_3 sont ici visibles, alors que les C^{++} semblent avoir complètement disparu du panache. L'utilisation

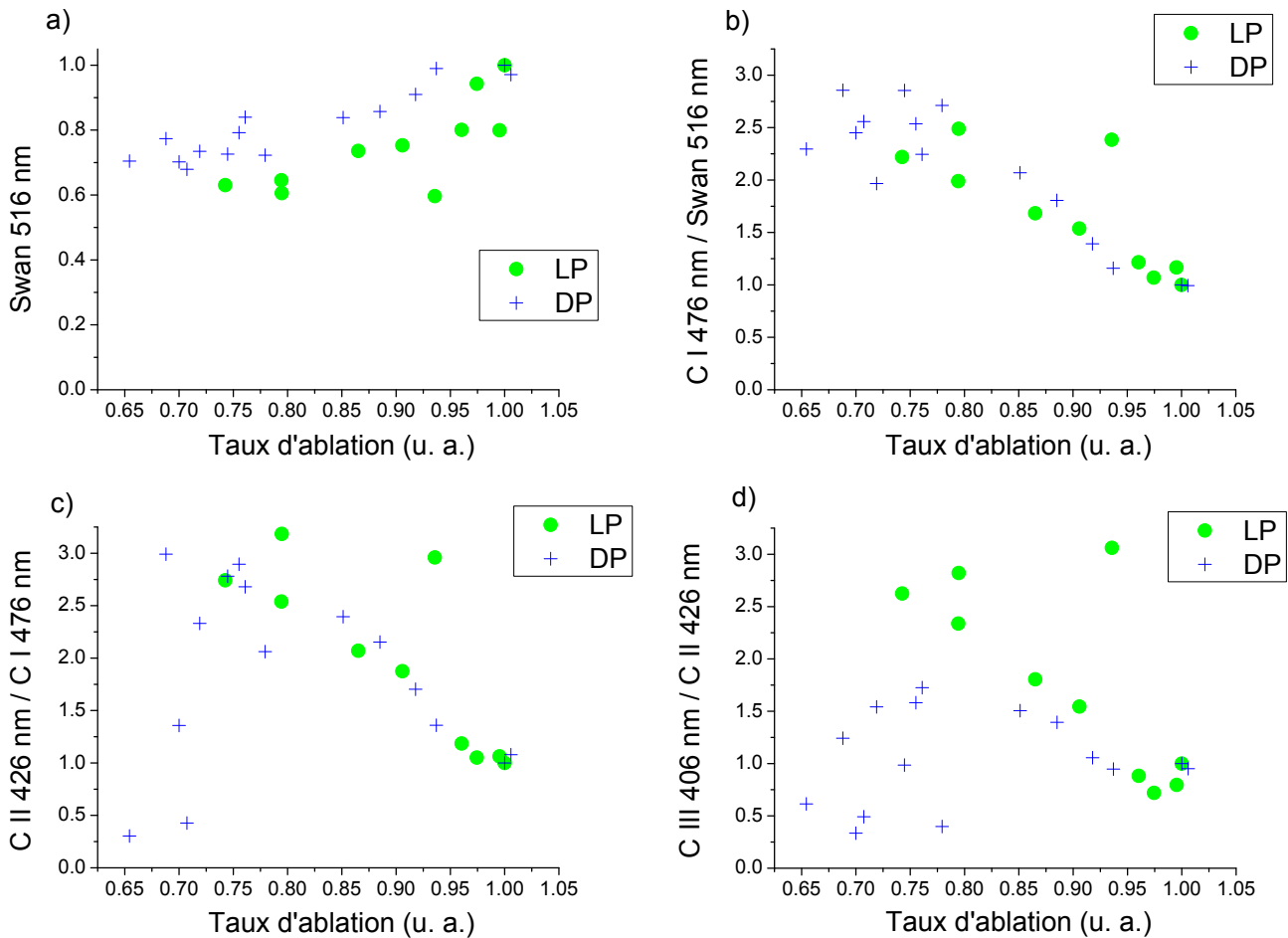


FIGURE 4.9 – Évolution des différentes composantes du panache les unes par rapport aux autres selon la forme temporelle utilisée en fonction de la quantité de matière ablatée pour une fluence de 4 J/cm^2 . a) Intensité des bandes de Swan b) Rapport entre l'émission C I et les bandes de Swan c) Rapport entre l'émission C II et l'émission C I d) Rapport entre l'émission C III et l'émission C II.

de doubles impulsions et de longues impulsions diminue comme à plus haute fluence la quantité de matière ablatée, ainsi que les émissions correspondant aux molécules de C_2 et C_3 . Les doubles impulsions montrent, comme à plus haute fluence, l'existence d'un délai pour lequel l'émission due aux C et C^+ est maximale. Ce délai, d'environ 16 ps, est toutefois inférieur à celui observé à haute fluence. L'émission diminue lorsque le délai entre les doubles impulsions augmente au-delà de cet optimum. L'émission des C^+ devient ainsi inférieure à celle observée pour une impulsion simple lorsque le délai entre les impulsions dépasse 48 ps. Là encore, ce délai est inférieur à celui observé dans le cas de la fluence 4 J/cm^2 . Un maximum d'émission pour les ions et les neutres apparaît pour une durée d'impulsion d'environ 1000 fs dans le cas de l'utilisation d'impulsions longues à 2.4 J/cm^2 , contrairement à ce qui est observé à plus haute fluence. Que ce soit avec les doubles impulsions ou les impulsions longues, l'émission est modifiée pour des délais entre les impulsions et des durées d'impulsion inférieures à la picoseconde.

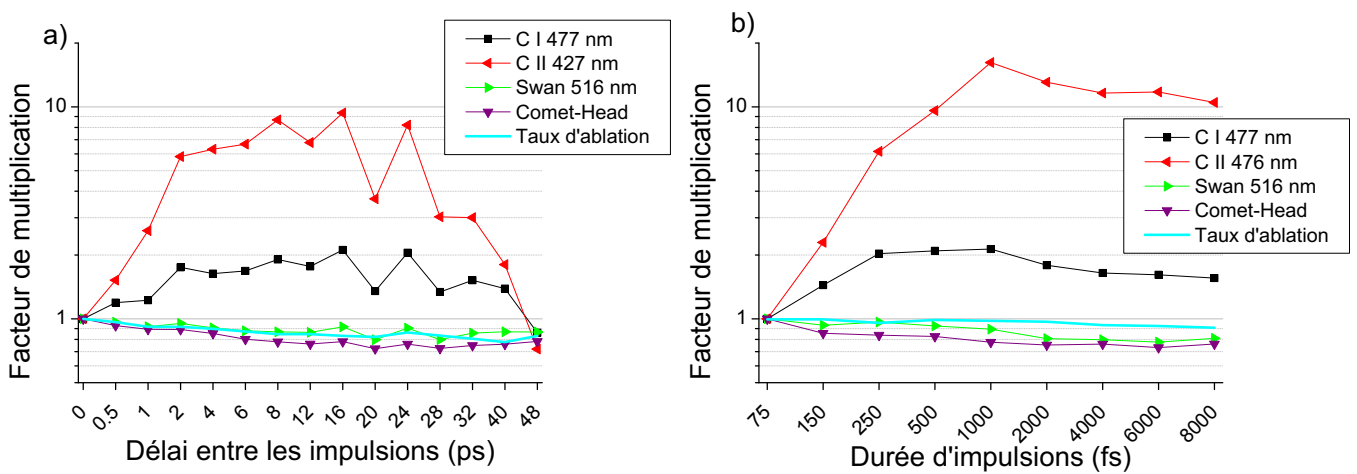


FIGURE 4.10 – Évolution du signal issu de différentes lignes et bandes d'émission du panache d'ablation ainsi que du taux d'ablation lors de l'utilisation de a) doubles impulsions ou b) longues impulsions, pour une fluence laser de 2.4 J/cm^2 .

Concernant les différences entre l'effet des doubles impulsions et des impulsions longues, des remarques similaires peuvent être faites à 2.4 J/cm^2 qu'à 4 J/cm^2 . L'étude de l'évolution des différentes émissions en fonction de la quantité de matière ablatée est présentée sur la figure 4.11.

Pour la même profondeur d'ablation, une impulsion longue plutôt qu'une impulsion double générera moins de molécules C_3 et C_2 . Les proportions d'atomes neutres par rapport aux molécules ainsi que d'ions par rapport aux neutres augmentent fortement lorsque la profondeur d'ablation diminue. Dans les deux cas, l'augmentation est supérieure lorsque de longues impulsions sont utilisées plutôt que des doubles impulsions.

Les effets observés sur la composante ionique du plasma d'ablation rappellent fortement les résultats observés dans la littérature sur les métaux [39] lorsque la durée d'interaction augmente. Notamment concernant les doubles impulsions, un maximum d'émission ionique a pu être observée sur le cuivre [37]. Les maxima observés apparaissent toutefois pour des délais entre les doubles impulsions un ordre de grandeur plus faible. De même, la réduction de la profondeur du cratère d'ablation avec la durée d'impulsion a été observée [66, 67] sur l'aluminium, mais uniquement pour des durées d'impulsion relativement courtes ($< 10 \text{ ps}$).

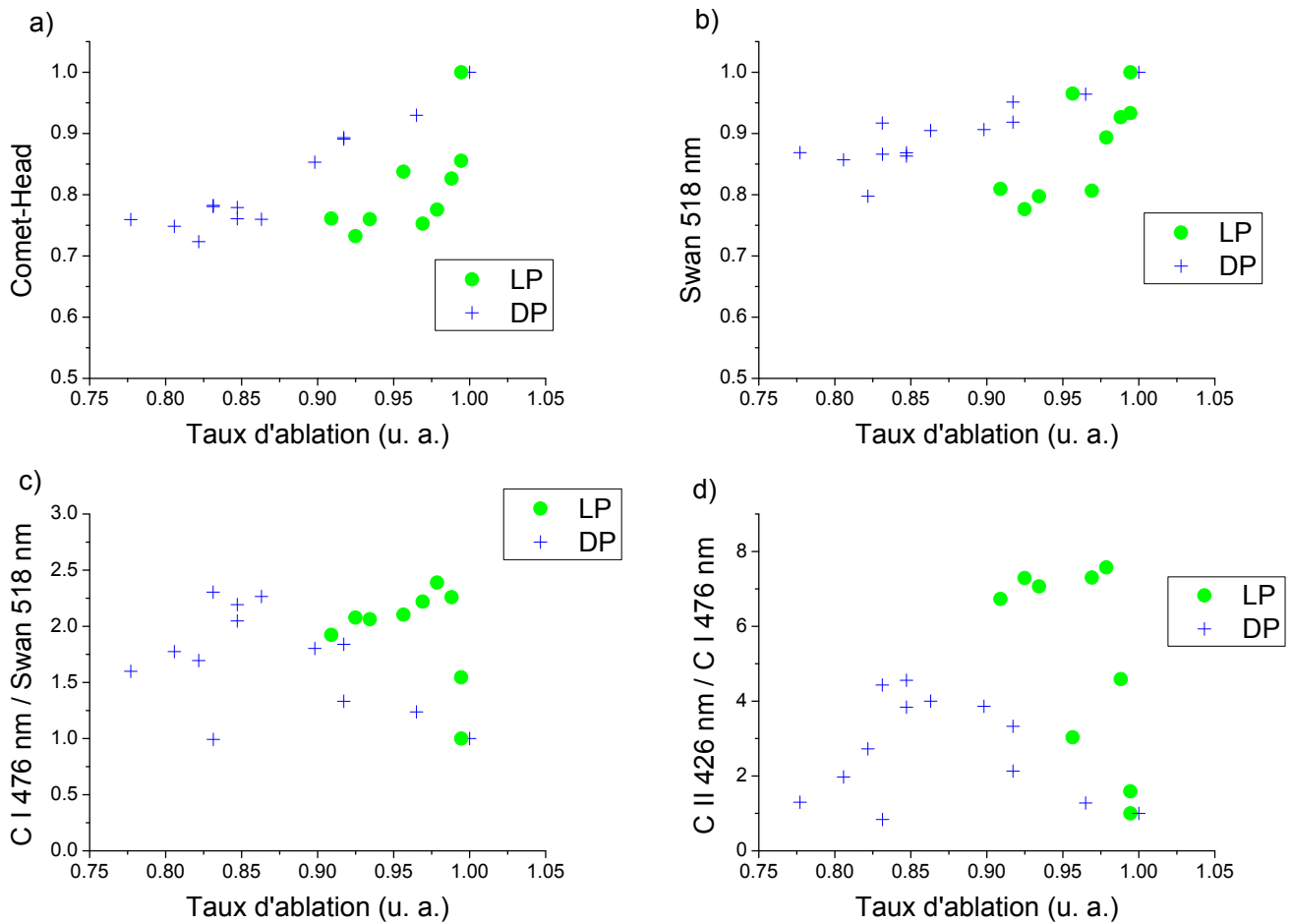


FIGURE 4.11 – Évolution des différentes composantes du panache les unes par rapport aux autres selon la forme temporelle utilisée en fonction de la quantité de matière ablatée pour une fluence de 2.4 J/cm^2 . a) Intensité de la bande Comet-Head b) Intensité des bandes de Swan c) Rapport entre l'émission C I et les bandes de Swan d) Rapport entre l'émission C II et l'émission C I.

Cette étude montre ainsi la possibilité de modifier la composition du panache d'ablation en terme de molécules, de neutres et d'ions. Cela pourrait permettre de modifier la qualité de couches de Diamond-Like Carbon. Avant d'examiner l'effet induit sur les couches minces de DLC, il est toutefois nécessaire de s'intéresser à l'effet de la mise en forme temporelle des impulsions sur l'énergie des espèces qui vont constituer le dépôt.

4.3.3 Cinétique du panache

Au delà de l'étude quantitative présentée précédemment, il s'agit désormais de localiser les différentes espèces dans le panache au cours du temps, afin de connaître leur vitesse et donc leur énergie, qui est connue pour avoir une grande influence sur la formation des couches minces de Diamond-Like Carbon [17]. Le plasma a été observé pendant des fenêtres d'acquisition plus courtes que pour l'étude quantitative. Comme dans le cas de l'aluminium étudié dans le chapitre 3 (page 53), l'utilisation de différents délais n'a pas permis d'observer de modification de la vitesse des espèces au cours du temps, ce qui justifie l'utilisation de délais courts pour estimer les vitesses.

Par la suite, les délais d'acquisition ont été fixés avec pour objectif d'obtenir un éloignement maximal par rapport à la cible tout en conservant un signal suffisant pour faire des mesures de vitesse. Ces délais sont différents selon la fluence utilisée, notamment à cause de la différence de vitesse d'expansion des panaches d'ablation. Ainsi, à la fluence de 4 J/cm^2 , les mesures ont été effectuées entre 150 et 200 ns après l'impact laser, chaque acquisition correspondant à 30000 ouvertures d'intensificateur, moyennées 5 fois. Ceci n'est pas valable pour la ligne de C III, qui n'est réellement visible qu'entre 40 et 60 ns après interaction, et est étudiée pour 2000 ouvertures d'intensificateur moyennées 5 fois. À 2.4 J/cm^2 , l'enregistrement a lieu entre 200 et 300 ns après interaction laser, pour 20000 tirs laser, avec 5 moyennages.

La distribution en vitesse des différentes composantes du panache pour un certain nombre de formes temporelles est représentée sur la figure 4.12 pour la fluence laser de 4 J/cm^2 et sur la figure 4.13 pour la fluence laser de 2.4 J/cm^2 . Cette représentation repose sur l'utilisation de fonctions d'interpolation (splines cubiques) à partir de la représentation discrète fournie par les spectres résolus spatialement. Si l'étude de l'influence de toutes les formes temporelles utilisées précédemment a été réalisée, cela représente un très grand nombre de données. L'échantillon présenté ici est représentatif de l'ensemble des courbes obtenues expérimentalement, et a été sélectionné afin de tenir compte des variations quantitatives importantes de chaque composante. Dans tous les cas, un fit maxwellien à une dimension a été réalisé à partir des données recueillies en se basant sur la distribution du panache d'ablation laser en régime femtoseconde présentée dans la section 1.4.1 (page 22). Cela permet de rechercher au mieux le centre de masse des différentes composantes. Ces fits sont visibles en lignes pointillées sur les figures 4.12 et 4.13.

La figure 4.12 fait apparaître ce qui a déjà été observé : la structure multimodale du panache d'ablation. Les molécules de C_2 forment la composante la plus lente observable, et les espèces atomisées s'échelonnent ensuite en composantes individuelles selon leur niveau d'ionisation. Les composantes contenant les espèces les plus ionisées apparaissent à chaque fois comme les plus rapides. Il est à noter que la distribution en vitesse de chaque composante est relativement large, permettant un recouvrement partiel entre les composantes.

L'étude de la distribution des C^{++} montre que cette composante se distribue selon des vitesses assez variables. En réalité, lorsque cette raie est peu intense, comme dans le cas d'une impulsion simple SP ou d'une double impulsion de délai 1 ps, les C^{++} vues par le système d'acquisition sont essentiellement compris dans la composante ionique C^+ . Leur distribution apparaît plus large que celle des C^+ et légèrement décalée à cause des délais d'acquisition employés spécifiquement pour cette composante. La distribution spatiale des C^{++} est en effet acquise lorsque ceux-ci sont très proches de la cible (dans les 5 premiers millimètres de la fenêtre d'acquisition), et donc pour peu de fibres optiques.

En revanche, pour les autres composantes et lorsque la composante C^{++} est entièrement formée, celles-ci connaissent des variations de vitesse qui restent relativement faibles. Ainsi, s'il est possible d'observer un décalage du centre de masse des fits réalisés, celui-ci reste dans tous les cas relativement faible comparé à l'étendue totale occupée par chaque composante. En tout état de cause, les faibles variations de vitesse des centres de masse ont été étudiées en fonction des paramètres des formes temporelles utilisées (délais ou durées d'interaction), de la quantité d'ablation ou de la quantité de chaque espèce sans qu'aucune corrélation ne puisse être observée.

La figure 4.13 réalisée à 2.4 J/cm^2 présente des résultats comparables à ceux observés à 4 J/cm^2 . Les molécules de C_2 et C_3 apparaissent réunies dans la composante la plus lente visible, viennent ensuite

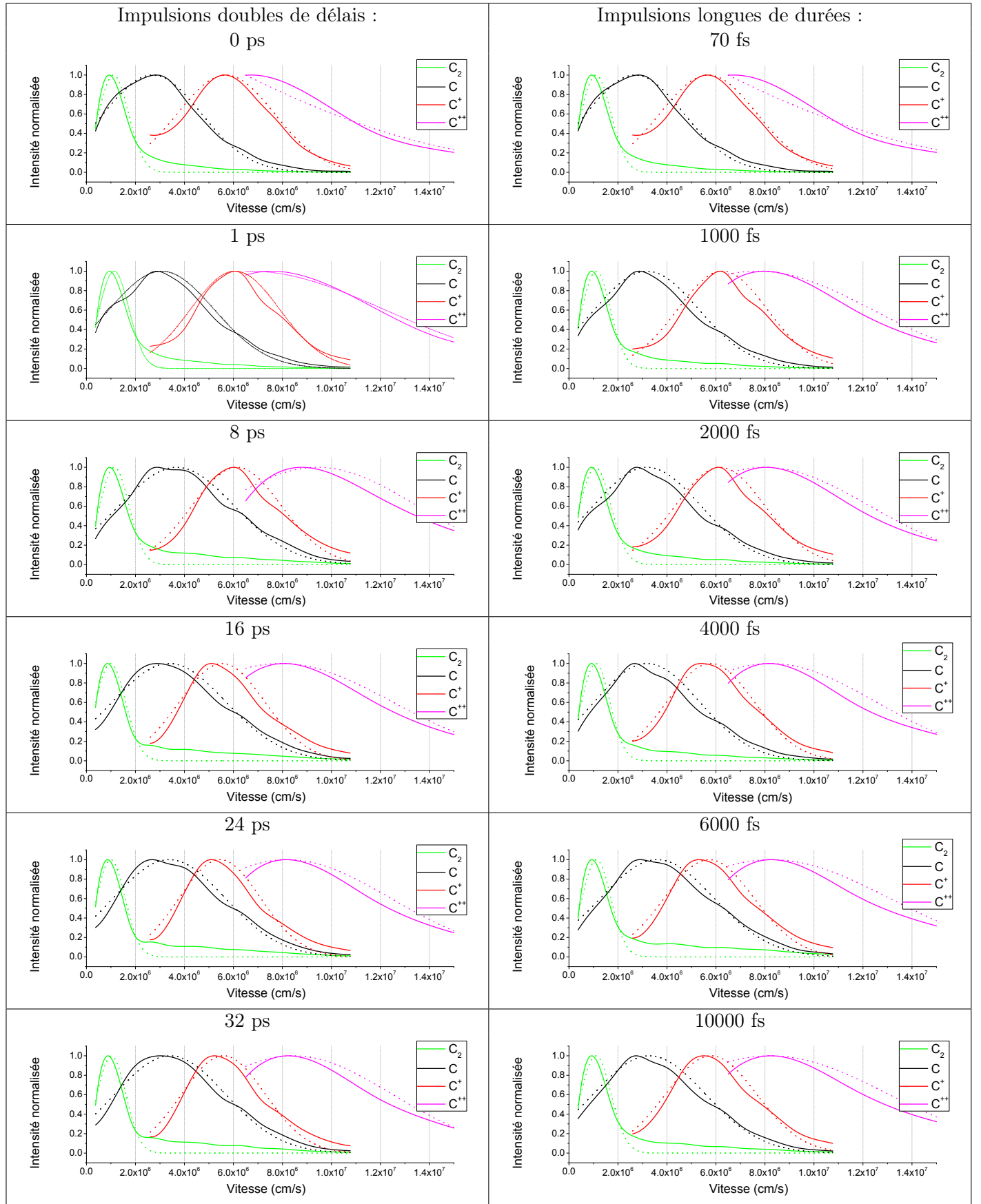


FIGURE 4.12 – Distributions en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 4 J/cm². Le signal de chaque composante est normalisé pour son maximum. Trait plein : interpolation du signal issu des 15 fibres optiques. Trait pointillé : fit maxwellien du signal.

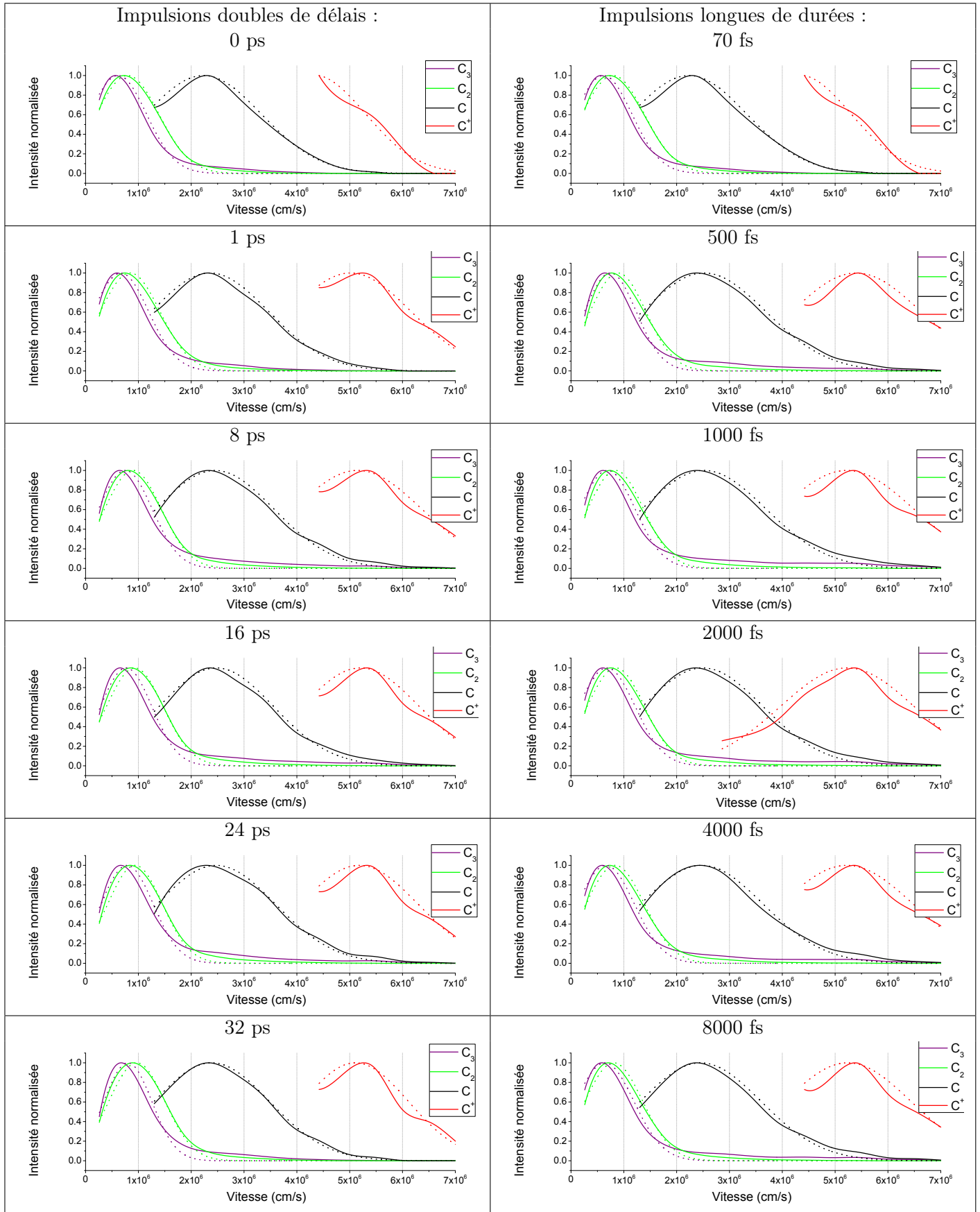


FIGURE 4.13 – Distributions en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 2.4 J/cm^2 . Le signal de chaque composante est normalisé pour son maximum. Trait plein : interpolation du signal issu des 15 fibres optiques. Trait pointillé : fit maxwellien du signal.

les C puis les C^+ . Cependant, lorsque la composante C^+ a une émission très faible, comme dans le cas de l'impulsion simple SP, il n'est pas possible de la distinguer réellement de l'émission due aux ions présents dans la composante C faiblement ionisée.

Là encore, lorsque l'intensité lumineuse émise par toutes les composantes est suffisamment élevée, la variation de vitesse de leur centre de masse reste faible comparée à leur étendue totale. On observe cependant un décalage général entre les différentes vitesses selon que l'ablation a lieu à 4 J/cm^2 ou 2.4 J/cm^2 .

Les vitesses des centres de masse des différentes composantes ont été moyennées pour chaque fluence et sont disponibles dans le tableau 4.2. Ces résultats sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature [44, 50]. L'énergie cinétique a été calculée par atome (c'est-à-dire en divisant par le nombre d'atomes d'une molécule le cas échéant) car c'est la valeur pertinente pour évaluer l'efficacité du processus de subplantation lors de la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon par dépôt physique [17]. Le taux d'hybridation sp^3 est optimal pour une énergie des espèces aux alentours de 100 eV. Ici, cette énergie est encadrée par la composante ionique C^+ et la composante neutre C.

Composante	4 J/cm ²		2.4 J/cm ²	
	Vitesse moyenne (cm/s)	Énergie cinétique moyenne par atome (eV)	Vitesse moyenne (cm/s)	Énergie cinétique moyenne par atome (eV)
C ₃	/	/	7.8×10^5	3.81
C ₂	1.0×10^6	6.27	8.5×10^5	4.53
C	3.3×10^6	68.2	2.6×10^6	42.4
C ⁺	5.8×10^6	211	5.1×10^6	163
C ⁺⁺	8.0×10^6	400	/	/

TABLE 4.2 – Vitesse moyenne et énergie des différentes composantes du panache d'ablation.

Une meilleure description du panache vient de l'association de cette étude cinétique et de l'étude quantitative des espèces du panache. Si les espèces ont une vitesse constante, la quantité de chaque espèce varie de manière importante, comme décrit précédemment. C'est l'objet des figures 4.14 et 4.15.

La figure 4.14 présente un mapping de la distribution en vitesse des espèces du panache d'ablation à 4 J/cm^2 pour plusieurs formes temporelles des impulsions laser. L'objectif est de mettre en évidence les variations de la quantité d'espèce en fonction de leur vitesse selon la forme temporelle utilisée. Pour cela, la normalisation a été réalisée pour chaque espèce à partir de l'émission maximale de cette espèce toutes formes temporelles confondues. Les formes temporelles choisies l'ont été parce qu'elles sont caractéristiques des changements quantitatifs les plus importants dans le panache. Il faut rappeler qu'à cause des délais très courts nécessaires à leur détection, la distribution en vitesse des C^{++} apparaît nettement plus large que toutes les autres.

Cette figure fait nettement apparaître d'importantes variations de la cinétique globale du panache. Pour une impulsion standard SP, la composante C^+ est très faible et la composante C^{++} en front de panache n'existe pas. L'utilisation d'impulsions longues ou de doubles impulsions va permettre d'augmenter de manière très forte l'intensité de la composante C^+ , et de faire naître la composante C^{++} en avant du panache. Ainsi, si la vitesse de chaque composante ne varie que peu, la variation de leur quantité montre la possibilité d'ajouter des espèces de grande énergie cinétique dans le plasma. La mise en forme temporelle permet donc de peupler plus ou moins le front du panache d'ablation. La variation de la durée totale d'interaction, que ce soit en modifiant les délais entre les doubles impulsions ou la durée des longues impulsions, permet de contrôler

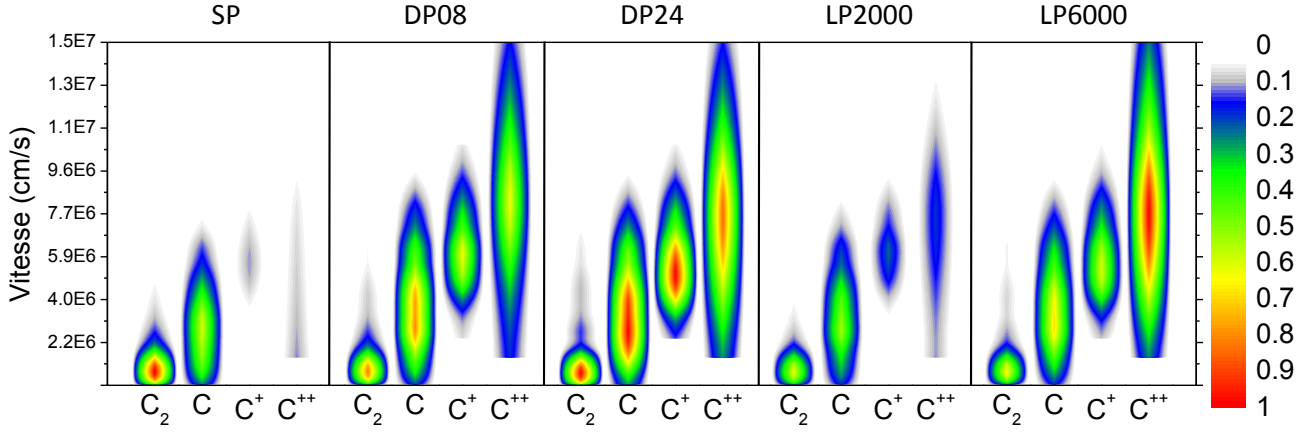


FIGURE 4.14 – Distribution en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 4 J/cm^2 . Pour chaque fluence, le signal est normalisé par rapport au maximum observé pour chaque espèce avec différentes formes temporelles. DPx signifie impulsion double de délai x ps, LPy impulsion longue de durée y fs.

l'intensité de cet effet. L'utilisation d'une longue impulsion de durée 2000 fs ou d'une double impulsion de délai 8 ps produisent respectivement largement moins de C, C^+ et C^{++} qu'une impulsion longue de durée 6000 fs ou une double impulsion de délai 24 ps.

Ces mesures font également apparaître différents effets selon qu'on utilise des impulsions longues ou des impulsions doubles. Ainsi, lorsque sont comparées les doubles impulsions DP08 et DP24 (délais entre les impulsions de 8 et 24 ps) avec LP6000 (longue impulsion de durée 6000 fs), les deux premières possèdent plus de C_2 , C et C^+ que la longue impulsion. En revanche, celle-ci possède nettement plus d'ions deux fois ionisés. Il est donc possible non seulement de créer ou d'augmenter des composantes de forte énergie cinétique, mais il semble *a priori* possible également de moduler la quantité de ces composantes les unes par rapport aux autres en utilisant une mise en forme plus complexe des impulsions laser.

La figure 4.15 a été réalisée en appliquant les mêmes principes que pour la figure 4.14 à la fluence de 2.4 J/cm^2 . Là encore, il est possible d'observer la création de nouvelles composantes de vitesse en avant du panache d'ablation. Ainsi, si avec une impulsion gaussienne de durée 70 fs (SP) les C^+ n'apparaissent que diffusément dans la composante C, l'utilisation de doubles impulsions ou de longues impulsions permet de faire apparaître clairement la composante C^+ en front de panache. l'intensité de cette composante est là encore modulable en modifiant les délais et durée d'interaction des impulsions doubles et des longues impulsions respectivement. Il apparaît en outre la possibilité de fortement modifier l'abondance de la composante C.

L'intérêt de l'utilisation de différentes formes temporelles apparaît ici aussi clairement lors de la comparaison entre doubles impulsions et longues impulsions. Ainsi, DP16 génère plus de neutres et moins d'ions que LP1000, et il en va de même respectivement pour DP08 et LP6000. Il existe aussi à la fluence laser de 2.4 J/cm^2 une possibilité de moduler finement l'abondance d'une composante par rapport à une autre en modifiant la forme temporelle des impulsions laser, et donc la structure cinétique globale du panache.

En résumé, la mise en forme temporelle des impulsions laser durant l'ablation du graphite permet de :

- Créer de nouvelles composantes du panache multimodal d'énergie cinétique (par atome) fixe.
- Modifier avec une finesse relative la quantité des composantes les unes par rapport aux autres.

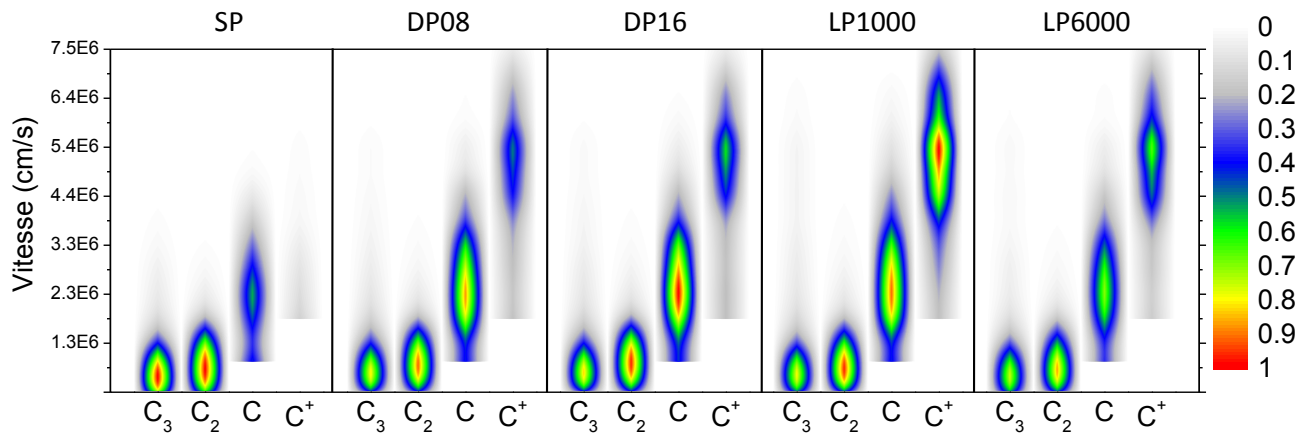


FIGURE 4.15 – Distribution en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 2.4 J/cm^2 . Pour chaque fluence, le signal est normalisé par rapport au maximum observé pour chaque espèce avec différentes formes temporelles. DPx signifie impulsion double de délai x ps, LPy impulsion longue de durée y fs.

Cela montre que la mise en forme temporelle des impulsions laser donne un contrôle relatif du panache d'ablation d'un point de vue cinétique. Les possibilités de contrôle via l'utilisation de formes temporelles plus complexes pour les impulsions laser deviennent une perspective réellement intéressante.

4.3.4 Discussion

Les résultats présentés précédemment suscitent un certain nombre de commentaires. Cette section présente une discussion sur les différents processus mis en jeu lors de l'ablation du graphite en régime femto-seconde assistée d'une mise en forme temporelle des impulsions laser, dans un souci d'expliquer et de relier entre eux les différents résultats obtenus. Cela inclut donc la compréhension des phénomènes d'interaction laser-matière en régime ultrabref pour le graphite et de détente de la matière dans le vide.

4.3.4.1 Interaction laser-graphite et formation des différentes espèces

Les panaches d'ablation observés dans cette étude montrent la présence d'espèces identifiées dans la littérature [55, 110] : des ions, des neutres et des molécules ou clusters plus importants. Contrairement aux métaux [12, 94], aucun rayonnement de corps noir pouvant correspondre à des nanoparticules n'a été observé à des longs délais après le tir laser. Cette absence de composante « nanoparticules » créée bien après le plasma et la génération de molécules dans les mêmes temps que les atomes et les ions est une spécificité de l'ablation du graphite, et est confirmée par les simulations présentées en 4.1 (page 69) [148–150].

Il est intéressant de se focaliser dans un premier temps sur les effets simples de l'extension de la durée d'interaction, indépendamment de la forme temporelle utilisée, que ce soit par extension du délai entre les doubles impulsions ou de la durée des longues impulsions. Cette extension entraîne la diminution de la quantité de matière ablatée et de la quantité de molécules de C_2 et C_3 observées dans le panache. Les composantes atomisées voient leurs quantités augmenter jusqu'à des délais ou des durées optimaux dans certains cas, après lesquels celles-ci diminuent jusqu'à éventuellement retrouver un niveau inférieur aux produits de l'interaction femtoseconde classique. Dans les cas où la quantité d'espèces atomisées ne diminue

pas, pour les longues impulsions à 4 J/cm^2 , il est probable que l'intervalle de durée d'impulsion accessible à notre manipulation soit trop limité.

Une analyse sommaire pourrait conduire à une comparaison directe avec les travaux sur l'influence des doubles impulsions sur les métaux [37, 38], qui montrent une réduction du nombre de nanoparticules générées et une augmentation de la composante atomisée. Dans cette analogie, les C_2 , C_3 et autres clusters sont assimilés aux nanoparticules. Cette vision se heurte à la réalité des processus de génération des nanoparticules dans les métaux : la recondensation de la phase vaporisée et l'ébullition de la phase liquide, ces deux dernières étant générées par l'interaction [26], comme évoqué en 1.3.5 (page 19). Ces deux phénomènes impliquent l'existence de matériau dans la phase liquide durant une durée trop importante, ce qui est impossible avec le carbone.

Pour comprendre plus en détail ces observations, il est nécessaire de revenir aux bases de l'interaction laser-matière en régime femtoseconde. Dans le cadre d'un matériau sans gap optique comme le graphite, la pénétration de la lumière en régime femtoseconde ou picoseconde peut être approximée à une loi de BEER-LAMBERT [32]. Cela mène à l'obtention, à la fin du couplage électron-phonon, d'un gradient de température entre la surface et les couches plus profondes du matériau irradié. Dans le cas des métaux, l'un des rôles essentiels de la mise en forme temporelle des impulsions laser est de modifier cette distribution en température [36, 39, 80, 83]. En effet, moduler le dépôt de l'énergie au cours du temps permet d'utiliser la modification des propriétés optiques du matériau au cours de l'interaction. Or, même pour des fluences relativement faibles ($\simeq 0.5 \text{ J/cm}^2$) par rapport à celles employées ici, le graphite acquiert dans les premières femtosecondes d'interaction une densité d'état électronique comparable à celle d'un métal [149]. Cela laisse supposer que ses propriétés d'absorption, essentiellement liées au comportement des électrons à ces échelles de temps, seront modifiées de la même manière que pour un métal.

Aux fluences employées dans ce travail, les monomères (C , C^+ et C^{++}) et molécules (C_2 et C_3) du panache d'ablation sont supposés provenir de la fusion ultrarapide du graphite en une phase liquide métastable [148], les liaisons covalentes entre atomes d'un même plan graphitique étant détruites et parfois remplacées par des liaisons entre les plans graphitiques. Cette reformation de liaisons interplanaires est d'autant moins probable que l'énergie absorbée est importante. Cette phase liquide disparaît en quelques picosecondes d'expansion spatiale.

Il paraît pertinent de considérer ici que la quantité des monomères par rapport aux molécules dépend essentiellement de la température atteinte localement. Les monomères proviennent alors des zones proches de la surface du matériau, l'énergie reçue y étant suffisante pour briser toutes liaisons atomiques, voire même à ioniser les atomes. Dans les couches inférieures, loin de la surface l'énergie vue par les atomes est moindre et est insuffisante pour briser toutes les liaisons ou empêcher leur reformation. Ce schéma se retrouve parfaitement dans l'ordre d'éjection des espèces. Les ions deux fois ionisés sont en front de panache provenant de l'extrême surface où ils ont absorbé la quantité d'énergie la plus importante, suivis par les C^+ , puis par les neutres. Les molécules de C_2 et C_3 , peut-être accompagnées de clusters plus importants non visibles par spectroscopie d'émission optique, viennent ensuite ensemble, évoquant une profondeur seuil dans le matériau à partir duquel de multiples liaisons interatomiques peuvent encore exister.

Ce seuil de profondeur peut rappeler les seuils existants pour l'ablation de la matière sous différentes formes évoqués en section 1.3.4, notamment par la figure 1.6 issue de [93] (page 17). Il devient alors clair que la mise en forme temporelle des impulsions laser peut, en modifiant la distribution en température dans le

graphite, jouer sur les profondeurs pour lesquels des molécules peuvent être générées. Ici, l'extension globale de la durée de l'interaction limite cette zone, puisqu'elle réduit le nombre de C_2 et C_3 générés. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une plus grande partie de l'impulsion est absorbée par la surface du matériau.

Pour représenter aux mieux l'évolution des différents seuils de profondeur à partir desquels les espèces sont générées, il est possible de s'appuyer sur la figure 4.16. Il s'agit d'une représentation schématique de l'effet de trois différentes formes temporelles sur la distribution en température dans la cible de graphite irradiée. Toutes les espèces observées ont été représentées, avec en outre la température à partir de laquelle des feuillets de graphite telles que celles évoquées dans la section 4.1 (page 69) pourraient être émises. Les seuils sont indiqués de manière qualitative et ne prétendent pas représenter la quantité réelle des espèces mises en jeu.

Les deux impulsions mises en forme temporellement de façon schématique atteignent une profondeur d'ablation moindre que l'impulsion simple. Les seuils de températures permettant donc la génération de feuillets ou de molécules C_x dont les C_2 et C_3 sont ainsi atteints à des profondeurs moins importantes. L'énergie est en réalité utilisée à étendre les différentes zones dans lesquels sont formées des C , C^+ et C^{++} . Les températures nécessaires à leur formation sont atteintes dans des zones plus profondes du matériau. Il a été volontairement choisi d'utiliser une impulsion double et une impulsion longue atteignant la même profondeur, afin de mieux différencier les effets propres à chaque forme. Ainsi, l'utilisation d'une impulsion

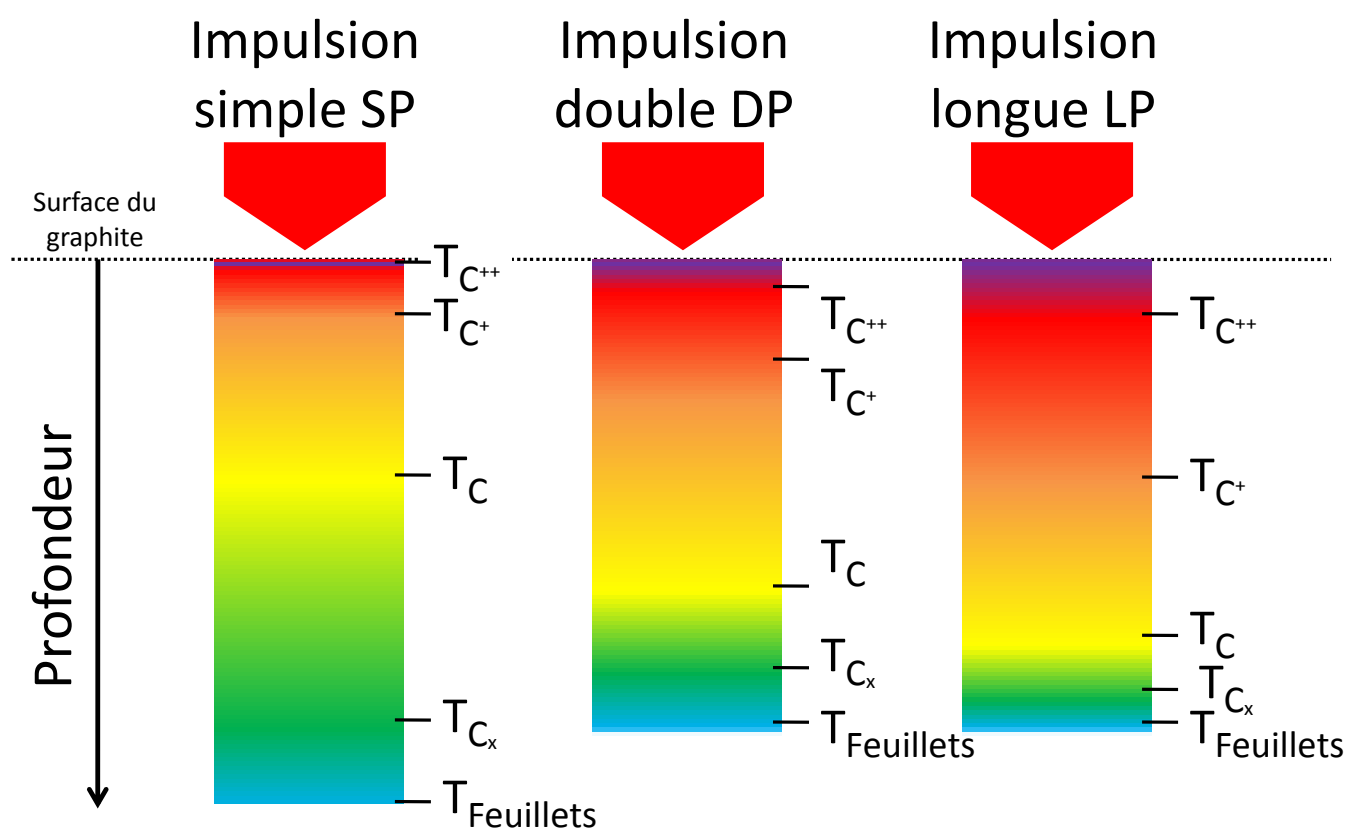


FIGURE 4.16 – Distribution schématique qualitative de la distribution en température dans une cible de graphite irradiée par trois impulsions avec trois formes temporelles différentes. Les différentes températures représentent les seuils minimaux de génération de l'espèce en indice.

longue va permettre d'abaisser encore les seuils de profondeur auxquels des monomères sont émis, réduisant l'espace dans lequel des molécules sont générées.

L'explication de ce phénomène fait appel à la comparaison avec les métaux. Comme vu dans le chapitre 3 (page 53) au travers des simulations, dans les premières picosecondes après le début de l'irradiation, l'expansion du matériau sous forme d'un plasma optiquement épais se produit. Ce plasma absorbe une part plus importante de l'énergie que ne le ferait le matériau à l'état solide [35]. Cette énergie « perdue » limite la zone dans laquelle sont formées les molécules et la profondeur d'ablation de manière générale. Une zone plus importante atteint la température de formation des neutres, des ions et des ions deux fois ionisés. Cela explique, dans un premier temps, l'augmentation de la quantité de neutres et d'ions formés avec la durée d'interaction. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la durée d'interaction et la détente du plasma permettent un couplage optimum de l'énergie, notamment au travers de l'évolution du nombre de collisions électrons-ions et des dimensions du plasma [35]. Cela est confirmé par l'apparition de maxima d'émission des ions et neutres dans le panache pour certains délais entre les doubles impulsions et certaines durées d'impulsion. Au-delà de ces délais, la quantité d'espèces atomisées observées diminue sans que la profondeur d'ablation ou le nombre de molécules observées n'augmentent. Cela s'explique par le fait qu'avec son expansion, le plasma d'ablation devient moins absorbant optiquement. Une partie de l'énergie en fin d'impulsion va donc le traverser pour atteindre des couches plus profondes. Or, ces couches ont alors perdu une partie de l'énergie du début de l'impulsion par diffusion thermique, et l'énergie fournie en fin d'impulsion ne permet plus d'atteindre les mêmes températures et pressions permises par l'utilisation d'une unique impulsion femtoseconde. Cela suggère que dans le cas des impulsions longues à 4 J/cm^2 , notre fenêtre de durée d'impulsion est probablement trop faible pour observer une durée optimale pour une émission ionique ou neutre maximale.

Il s'agit maintenant de se pencher sur les différences d'effets obtenus selon le type de forme temporelle utilisée. Pour la même quantité totale de matière ablatée, une impulsion longue produira plus d'ions et moins de molécules qu'une impulsion double. Cet état de fait est également en accord avec la littérature sur les métaux [39, 42]. Des travaux théoriques menés dans notre laboratoire par COLOMBIER *et al.* [36] ont montré que les formes temporelles idéales pour maximiser le chauffage de l'aluminium impliquaient un préchauffage sur plusieurs dizaines de picosecondes avant d'envoyer un pic femtoseconde ne représentant que 20 % de l'énergie totale de l'impulsion. Or, le choix d'augmenter la durée d'impulsion permet de se rapprocher d'un tel scénario plus facilement que par l'utilisation de doubles impulsions. Dans ce dernier cas, chaque impulsion est une impulsion femtoseconde classique. La première impulsion va ainsi consacrer une moitié de l'énergie totale à pénétrer relativement profondément dans le matériau, n'impliquant qu'un chauffage modéré des couches superficielles, inférieur même à ce que produit l'impulsion standard SP. La seconde impulsion peut théoriquement être entièrement absorbée par les couches superficielles surchauffées, mais elle ne représente au maximum qu'une moitié de l'énergie de l'impulsion. Une impulsion plus longue laisse plus de liberté de couplage de la lumière avec les couches superficielles du matériau.

L'augmentation de la durée d'interaction induit en effet deux changements dans les processus d'interaction :

- La puissance lumineuse crête plus modérée qui est déposée sur le matériau diminue la pénétration de la lumière dans le volume, ce qui permet un chauffage localisé des couches superficielles.

- l'étalement de l'énergie sur des temps plus importants va permettre sa dissipation par conduction thermique, et le pré-plasma créé en surface du matériau aura un nombre de collisions plus faible.

La concurrence entre ces deux phénomènes permet néanmoins qu'une part supérieure à la moitié de l'énergie soit consacrée au chauffage de la surface du matériau. De manière générale, cela permettra la réalisation d'un gradient de température plus « abrupte » qu'avec des doubles impulsions, qui par leur caractère femtoseconde, vont pénétrer plus profondément le matériau.

La modification de la fluence laser a deux effets principaux ici. En premier lieu, elle commande l'apparition et la disparition de l'une des espèces observées : les C^{++} . Cela peut s'expliquer simplement à forte fluence par l'absorption locale, en surface du matériau, d'une énergie suffisante à leur génération. En second lieu, il apparaît que les délais entre les doubles impulsions et les durées des impulsions longues pour obtenir une émission des ions ou des neutres maximale diminuent avec la fluence. Il en va de même pour les délais au-delà desquels l'émission des ions diminue en dessous de la valeur obtenue pour une impulsion simple SP.

L'explication de ce dernier phénomène est complexe et ne fera l'objet que d'hypothèses. En toute logique, lorsque la fluence diminue, la quantité de plasma optiquement épais généré en début d'interaction diminue. Il a été expliqué que ce plasma, lors de son expansion, allait atteindre une densité critique optimisant l'absorption de la lumière, au cours des premières picosecondes ou dizaines de picosecondes après l'interaction. Tout se passe comme si ce plasma atteignait cette densité critique plus rapidement à 2.4 J/cm^2 qu'à 4 J/cm^2 . Une explication possible peut être décrite par la figure 4.17.

Avant toute expansion, la matière est à l'état d'un plasma dense de densité similaire au graphite. À des échelles de temps de l'ordre de quelques picosecondes, il est difficile de décrire l'expansion hydrodynamique de la matière de manière réaliste. Une première approximation acceptée dans la littérature est que l'expansion de la matière se fait à la vitesse du son [41]. La vitesse d'expansion est donc constante dans les deux cas correspondant à deux fluences laser différentes. Le volume du plasma généré au départ par la basse fluence laser est plus petit que celui généré à haute fluence (taux d'ablation plus faible). Il en découle que la densité chute plus vite pour la basse fluence : elle est divisée par deux (volume multiplié par deux) à un délai plus faible que pour la haute fluence. Si l'approximation d'une vitesse constante d'expansion est valable ici, il apparaît que le plasma optiquement épais atteint sa densité optimale plus rapidement à faible fluence qu'à forte fluence, comme illustré très schématiquement sur la figure 4.17. Il ne s'agit que d'une première approximation, et retrouver les délais observés expérimentalement nécessiterait une modélisation précise de l'expansion du plasma dans les premières picosecondes après interaction.

Pour une extension de la durée d'interaction inférieure à environ 1 ps, l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur le panache est très dépendante de la fluence. En effet, le panache semble insensible à la mise en forme temporelle à 4 J/cm^2 , alors que pour 2.4 J/cm^2 la quantité d'espèces atomisée augmente avec les plus petites variations de temps d'interaction. Nous n'avons pas d'explication concrète à ce phénomène. Il est seulement possible d'invoquer le fait que nous sommes probablement à des temps inférieurs à toute détente hydrodynamique de la matière, mais plutôt caractéristiques du couplage électron-phonon (quelques centaines de femtoseconde à une picoseconde [154, 155]). Cela peut expliquer un changement de régime de l'influence de la mise en forme temporelle pour la fluence 4 J/cm^2 . Tout se passe comme si les électrons libres pouvaient absorber une certaine énergie avant le couplage avec le réseau, qui serait immédiatement atteinte avec l'impulsion femtoseconde classique à 4 J/cm^2 et pas à 2.4 J/cm^2 .

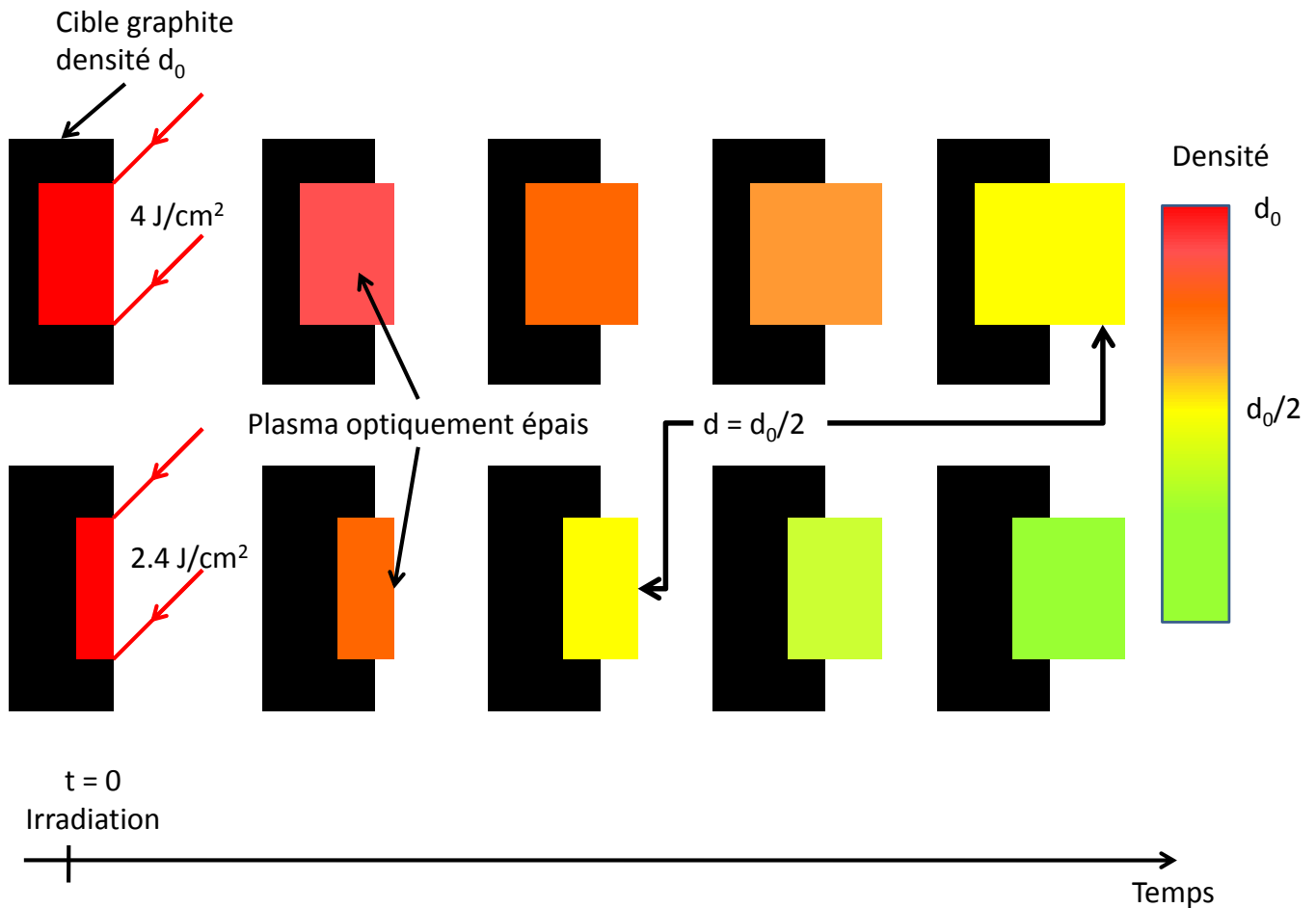


FIGURE 4.17 – Représentation schématique de l'évolution du plasma optiquement épais après irradiation de la cible par deux fluences laser différentes.

Là encore, des simulations plus précises de l'interaction laser-matière en régime femto et picoseconde sont nécessaires à une meilleure description de ces phénomènes.

4.3.4.2 Détente du panache d'ablation

Comme nous l'avons vu, l'utilisation d'une mise en forme temporelle du laser femtoseconde aboutit à modifier les propriétés de l'interaction laser matière, et donc les propriétés du matériau, notamment sa distribution en température, avant qu'une réelle expansion n'ait lieu. En régime ultra-bref, la détente sous vide du panache d'ablation dépend uniquement de ces propriétés de départ, qui doivent ainsi expliquer les résultats de l'étude cinétique réalisée sur le carbone.

Les différentes espèces présentes dans le plasma, molécules, atomes neutres et ions, se répartissent en 3 ou 4 composantes de vitesses moyennes différentes selon la fluence. Celles-ci restent néanmoins interconnectées spatialement les unes avec les autres, et restent étalées sur une gamme d'énergie cinétique relativement large. Nous précisons ici qu'à aucun moment de notre étude nous n'avons pu mettre en évidence de produits d'explosion coulombienne, soit qu'ils n'étaient pas présents, soit qu'une densité d'ions compatible avec la sensibilité de notre dispositif n'ait pu être atteinte.

Le fait le plus marquant de l'étude cinétique est la faible variation de ces vitesses quelle que soit la forme temporelle employée. Cela peut paraître surprenant dans la mesure où les quantités d'espèces présentes dans chaque composante ont largement été modifiées par l'utilisation de doubles impulsions ou d'impulsions longues. Cela veut dire que les différentes composantes de vitesse n'interagissent que peu entre elles, elles ne se freinent ni ne s'accélèrent, et évoluent indépendamment de la quantité totale d'espèces qui les composent.

Ce résultat indique en réalité que nous sommes en présence d'un flux de gaz de faible densité [30, 103]. Cette hypothèse est fréquemment rencontrée dans le cadre de l'ablation en régime ultrabref dans le vide. Les quantités de matière éjectée sont notamment plus faibles qu'en régime nanoseconde, et aboutissent à des densités de matière suffisamment faibles pour que les collisions deviennent rapidement négligeables au cours de la détente. Cela signifie que si effectivement la fréquence de collisions est suffisante pour que les espèces émettent par désexcitation radiative, le libre parcours moyen des particules est important devant la taille du panache. En résumé, les collisions sont suffisantes à générer des raies d'émission mais pas à influencer sur la détente hydrodynamique. Cela implique l'absence d'équilibre thermique, confirmée ici par le caractère multimodal du panache, les ions « chauds » étant séparés des neutres plus « froids ».

La vitesse des différentes espèces dépend ainsi de leur énergie cinétique « d'origine ». Cette énergie cinétique est en partie liée à l'agitation thermique au départ de l'expansion, et donc à la température des espèces à la fin de l'irradiation et au début de l'expansion. De plus, cette température est aussi liée à l'état d'ionisation des espèces. Il apparaît alors logique que des ions (par exemple) formés à la même température quelle que soit la forme temporelle employée, possède la même énergie cinétique quelle que soit leur quantité.

La conséquence la plus importante de ce phénomène est la possibilité de contrôler les propriétés cinétiques du panache d'ablation en utilisant la mise en forme temporelle des impulsions laser, par le contrôle de la quantité de chaque composante de vitesse du panache. Au delà de l'ajout simple de composantes plus rapides en front de plasma, l'utilisation de deux types de formes temporelles des impulsions laser implique la possibilité d'un contrôle plus fin de la quantité de chaque composante. En particulier, un tel contrôle pourrait être acquis par l'utilisation de boucles adaptatives, moyennant des paramètres de fits pertinents. Pour la suite de notre étude, il est important de s'assurer qu'en modifiant les quantités d'ions d'un côté, et de neutres de l'autre, nous affectons les espèces dont l'énergie cinétique entoure la valeur de 100 eV, optimale pour le dépôt de couches minces de Diamond-Like Carbon à haut taux sp^3 .

Le contrôle obtenu semble suffisant pour évaluer l'impact des différentes formes temporelles du laser sur les dépôts de Diamond-Like Carbon. Nous avons donc souhaité contrôler les couches produites en utilisant des doubles impulsions ou des longues impulsions. Dans le cas où il y aurait une influence importante des modifications observées du panache sur la qualité des dépôts obtenus, cela mènerait à la mise en place d'une boucle d'optimisation impliquant l'usage d'un SLM.

4.4 Effet de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'élaboration de couches minces de Diamond-Like Carbon

4.4.1 Dépôts de Diamond-Like Carbon

Sept conditions expérimentales ont été sélectionnées pour la réalisation de couches minces de Diamond-Like Carbon, correspondant aux conditions de fluence et à certaines formes temporelles présentées

sur les figures 4.14 (page 87) et 4.15 (page 88). Les différents types d'impulsion utilisés sont précisés dans le tableau 4.3. Ces conditions ont été choisies car elles produisent des panaches très différents et intéressants d'un point de vue cinétique. Les dépôts ont été à chaque fois réalisés sur Silicium sous ultra-vide (pression inférieure à 5.10^{-7} mbar), pour une durée de 20 minutes à 1 kHz de fréquence laser, avec une distance cible-substrat de 3.6 cm.

Les dépôts obtenus présentent une importante inhomogénéité spatiale. Comme attendu, l'épaisseur est plus importante au centre du dépôt, qui est en vis-à-vis du spot laser. L'épaisseur au centre des dépôts a été mesurée par profilométrie, et est reportée dans le tableau 4.3. Ces vitesses de dépôts sont inférieures aux vitesses observées dans la littérature pour des fluences similaires [15], mais cela peut s'expliquer par une dépendance à la taille du spot laser établie dans le cadre de l'ablation du graphite [14]. Ces résultats sont en bon accord avec les taux d'ablation évoqués dans les figures 4.8 (page 79) et 4.10 (page 81) pour chaque fluence. Il est difficile de comparer les deux fluences étant donné que la réduction de la taille du cratère d'ablation et le changement de sa géométrie modifient les inhomogénéités spatiales des dépôts.

Fluence	Forme temporelle des impulsions	épaisseur des films (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
2.4 J/cm ²	Impulsion Simple (70 fs)	90	4.5
	Double Impulsion de délai 16 ps	75	3.75
	Impulsion Longue de durée 1 ps	78	3.9
4 J/cm ²	Impulsion Simple (70 fs)	121	6.05
	Double Impulsion de délai 8 ps	97	4.85
	Double Impulsion de délai 24 ps	73	3.65
	Impulsion Longue de durée 6 ps	85	4.25

TABLE 4.3 – Épaisseur des dépôts de DLC réalisée avec différentes formes temporelles et fluences laser. Vitesses des dépôts correspondantes.

Les dépôts ont ensuite été analysés par spectroscopie Raman multi-longueur d'onde. Les spectres Raman obtenus sont présentés sur la figure 4.18. Tous les dépôts réalisés ont été étudiés avec quatre longueurs d'onde d'excitation : 325, 442, 488 et 633 nm. Dans tous les cas, et quelles que soient la fluence et la forme temporelle utilisées, les spectres apparaissent superposables. Si la spectroscopie Raman n'est pas une méthode directe d'étude du taux sp^3 des couches de DLC, il a été montré qu'une variation de ce taux induisait une variation de la réponse Raman des couches [53].

La figure 4.19 illustre les fits qui ont été réalisés afin de connaître les intensités des bandes G et D des spectres Raman dans le cas d'un dépôt réalisé à une fluence de 4 J/cm² pour une forme d'impulsion simple du laser SP. Ces deux bandes proviennent des liaisons d'hybridation sp^2 . La bande D correspond à la pulsation des cycles aromatiques d'atomes de carbone, et la bande G est associée à la vibration des hybridations sp^2 individuelles dans des chaînes ou des cercles d'atomes [53]. Conformément à la littérature [53], le pic G a été ajusté au moyen d'une fonction Breit-Wigner-Fano (BWF) :

$$I(\omega) = \frac{I_0[1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} \quad (4.1)$$

avec I_0 l'intensité maximale, ω_0 la pulsation, Γ la largeur à mi hauteur et Q un coefficient de couplage propre à la fonction BWF. Le pic D a été approximé à une lorentzienne :

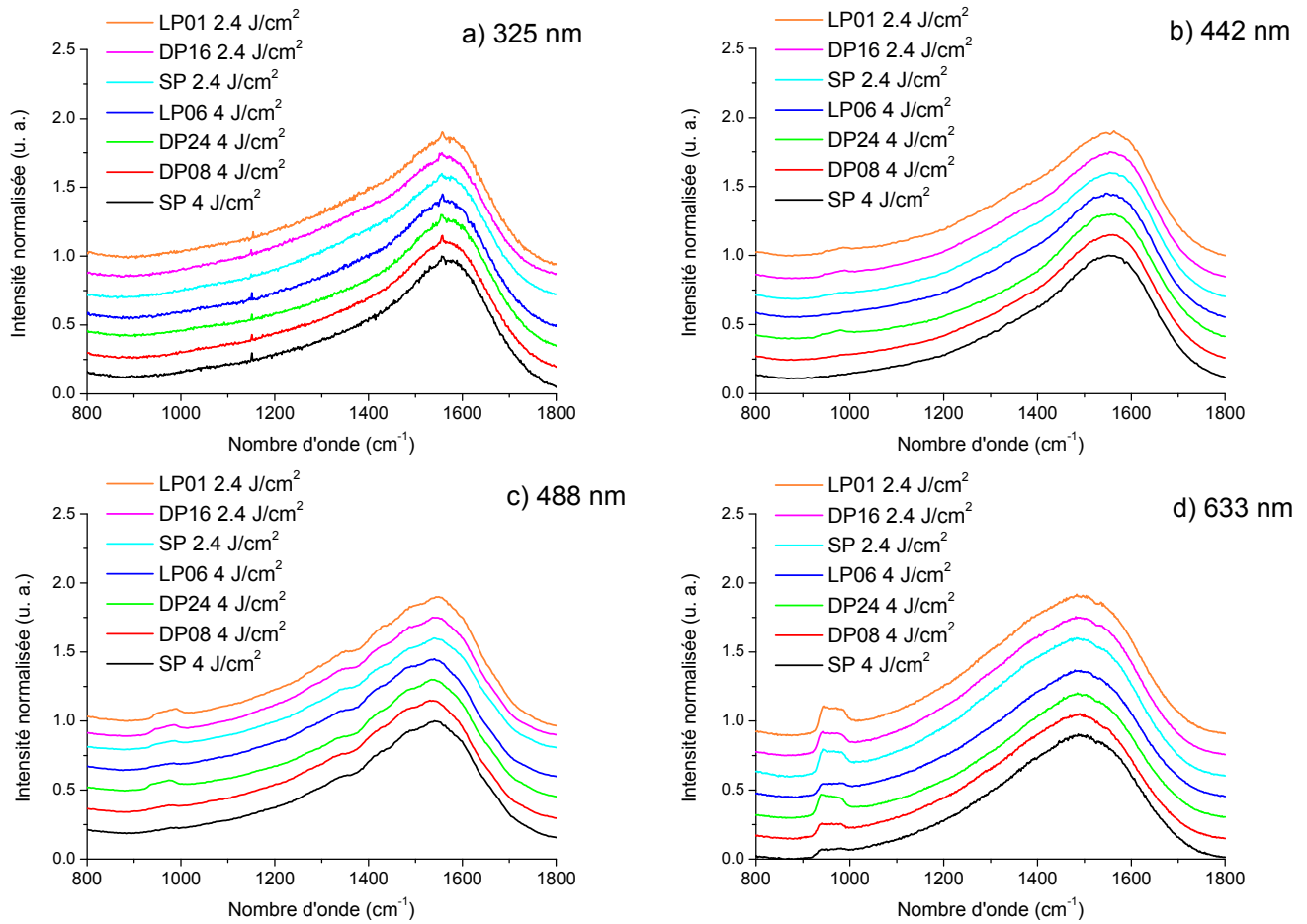


FIGURE 4.18 – Spectres Raman des dépôts de DLC réalisés avec différentes formes temporelles des impulsions laser et différentes fluences (SP : Impulsion femtoseconde Simple, DP : Impulsion Double, LP : Impulsion Longue, les chiffres indiquent les délais ou durées d'impulsion en ps. Longueur d'onde d'excitation a) 325 nm b) 442 nm c) 488 nm d) 633 nm.

$$I(\omega) = \frac{I_0 \Gamma^2}{4(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (4.2)$$

Cela permet d'accéder à l'ensemble des propriétés de chacune des bandes (largeur, position) ainsi qu'à leur rapport d'intensité I_D/I_G résumés dans le tableau 4.4. Il est également possible de calculer la dispersion en longueur d'onde de la bande G à partir de l'évolution de la position du pic G pour les quatre longueurs d'onde utilisées. Une régression linéaire permet d'obtenir une valeur d'environ $0.18 \text{ cm}^{-1}/\text{nm}$. Ces paramètres permettent de situer les couches obtenues parmi celles réalisées avec différentes méthodes de dépôt [53].

Les valeurs présentées dans le tableau 4.4 ont été calculées pour un seul des dépôts réalisés. Étant données les très fortes similitudes entre les spectres Raman obtenus pour les différentes conditions utilisées dans ce travail, ces valeurs sont valables pour l'ensemble des échantillons.

Les spectres Raman ont été comparés à des résultats préalablement obtenus au Laboratoire Hubert Curien sur des couches minces réalisées en régime femtoseconde et nanoseconde. Ainsi, l'étude Raman présentée par SIKORA *et al.* [28] a été réalisée avec le même dispositif de spectroscopie Raman que celui utilisé

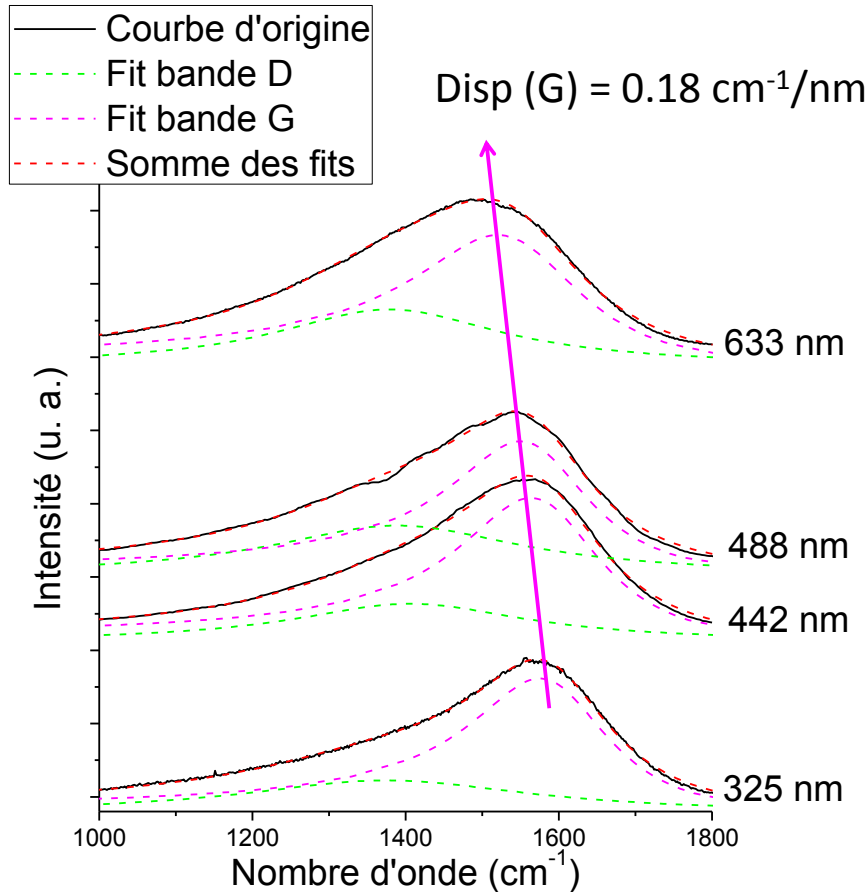


FIGURE 4.19 – Exemple d’ajustement des pics D et G pour 4 longueurs d’onde d’excitation pour un dépôt réalisé à 4 J/cm^2 et des impulsions SP. Les spectres sont décalés en hauteur proportionnellement à leur longueur d’onde afin de faire apparaître nettement la dispersion du pic G.

Longueur d’onde d’excitation (nm)	I_D/I_G	Largeur de la bande G (cm^{-1})	Position du pic G (cm^{-1})	Largeur de la bande D (cm^{-1})	Position du pic D (cm^{-1})
633	0.44	271	1520	358	1378
488	0.37	224	1550	399	1389
442	0.27	229	1564	371	1406
325	0.25	223	1575	463	1376

TABLE 4.4 – Caractéristiques des bandes Raman pour le dépôt effectué en SP à 4 J/cm^2 .

dans le présent travail. Les spectres obtenues dans le cas du dépôt par PLD-fs sont relativement proches de ceux présentés ici en terme de position des pics D et G, largeurs des bandes D et G, rapport I_D/I_G et dispersion du pic G.

En particulier, CASIRAGHI *et al.* [145] ont mis en évidence un lien entre la dispersion du pic G et le taux sp^3 des couches de Diamond-Like Carbon obtenues par dépôt physique. Ainsi, la figure 4.20 compare la dispersion du pic G obtenue avec d’autres dépôts plus anciens. La corrélation proposée par CASIRAGHI *et al.* [145] permet de mesurer un taux d’hybridation sp^3 d’environ 43% pour les couches présentées ici.

Dans [28], SIKORA *et al.* ont complété l’étude Raman par la spectroscopie EELS, une autre méthode permettant de mesurer les taux d’hybridation sp^3 . Dans ce cas, le taux obtenu était estimé à 52 %. Étant

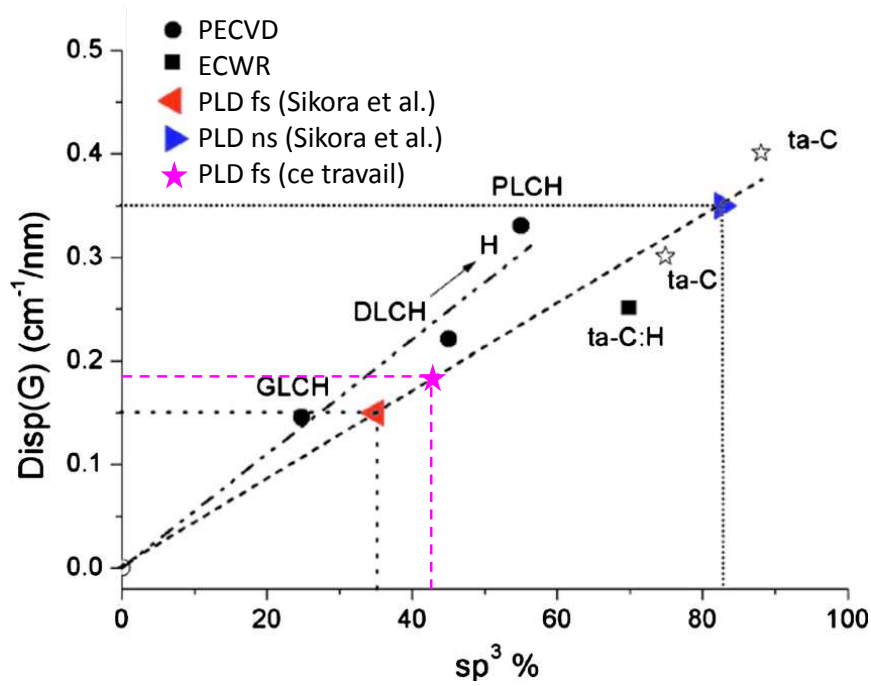


FIGURE 4.20 – Corrélation entre la dispersion du pic G et le taux sp^3 . Figure originale issue de [145] incluant les travaux de SIKORA *et al.* [28].

donnés les différents résultats obtenus selon la méthode d'investigation, SIKORA *et al.* estimait les contenus sp^3 de leurs couches à environ 35-50 %. Nos couches sont très proches de celles obtenues dans [28], aussi retiendrons nous la même estimation de 35-50 % du taux sp^3 .

Il a été évoqué en section 1.2.1 (page 6) l'intérêt du régime femtoseconde pour la qualité de surface des dépôts obtenus comparativement aux couches minces de Diamond-Like Carbon réalisées par ablation nanoseconde. Cela conduit à inspecter la surface des couches par microscopie électronique à balayage. Une sélection des images réalisées est donnée sur les figures 4.21 et 4.22 présentant des images à deux échelles différentes.

Si l'on se concentre dans un premier temps sur les images réalisées en SP, la fluence a une grande importance sur la qualité des dépôts. À 2.4 J/cm^2 , les dépôts sont recouverts d'un nombre important de structures nano- et micrométriques. Les plus importantes semblent être des agrégats de structures plus petites. À 4 J/cm^2 , ces structures apparaissent moins nombreuses, avec des fragments nanométriques et micrométriques plus marqués rappelant des produits de spallation. Ces résultats sont en désaccord avec les travaux de QIAN *et al.* [13], qui montrent une diminution de la qualité de surface avec une augmentation de la fluence, mais leurs dépôts étaient réalisés à des fluences plus importantes ($> 15 \text{ J/cm}^2$). Il s'agit ici de faire la distinction entre deux types de structures. Les structures marquées et brillantes que l'on peut percevoir dans le cas SP à 4 J/cm^2 (figures 4.21 a) et 4.22 a)) seront nommées débris en raison de leur origine supposée (spallation). Les autres, qui apparaissent moins contrastées avec la matrice de DLC et semblent beaucoup plus aplaties seront simplement nommées nanostructures.

À 4 J/cm^2 , l'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions laser semble produire moins de débris et de nanostructures comme observé sur la figure 4.21. Cela reste vrai à plus petite échelle pour les doubles impulsions séparées de 24 ps. En revanche, les longues impulsions de durée 6 ps, si elles semblent

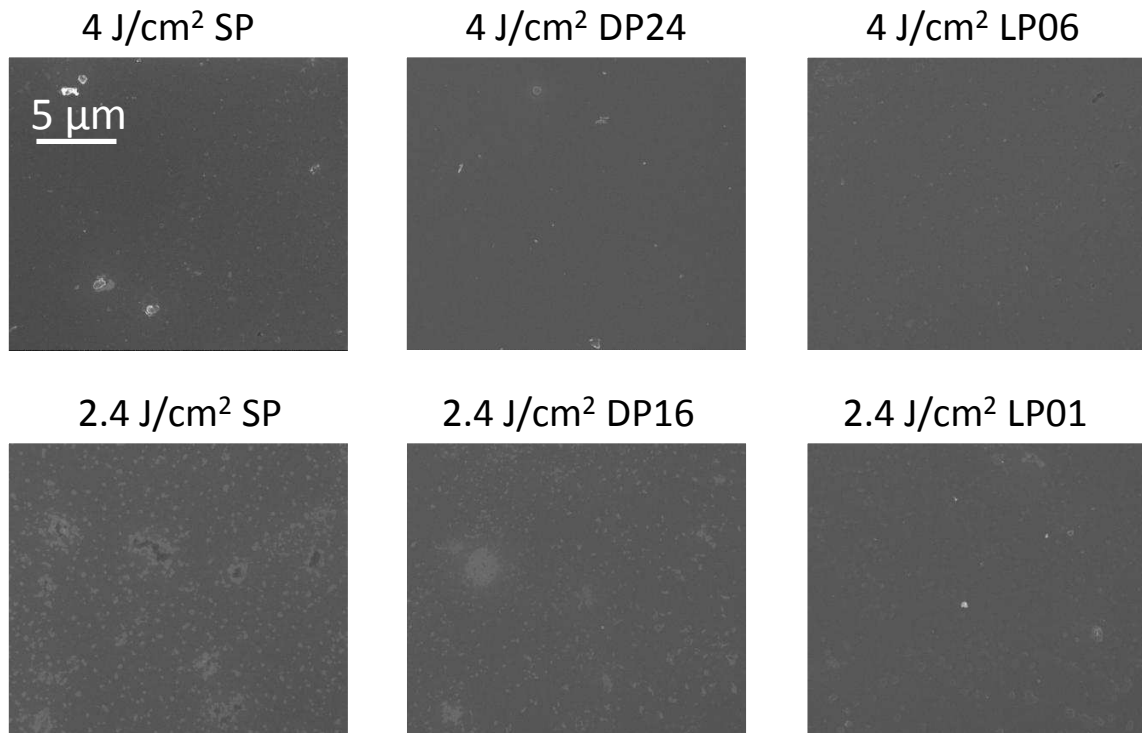


FIGURE 4.21 – Images SEM de la surface des dépôts de Diamond-Like Carbon pour plusieurs fluences et formes temporelles du laser pour une surface examinée de $20 \times 20 \mu\text{m}$. SP : impulsion classique. DPx : Double impulsion de délai x ps. LPx : Longue impulsion de durée x ps.

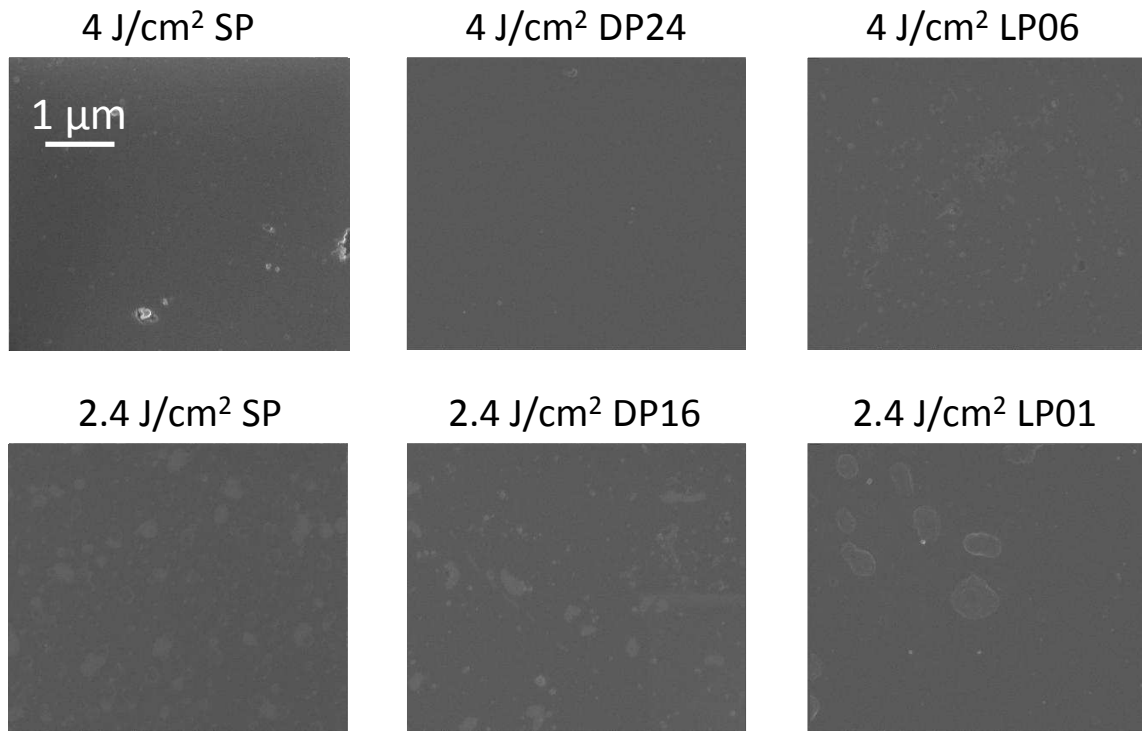


FIGURE 4.22 – Images SEM de la surface des dépôts de Diamond-Like Carbon pour plusieurs fluences et formes temporelles du laser pour une surface examinée de $5 \times 5 \mu\text{m}$. SP : impulsion classique. DPx : Double impulsion de délai x ps. LPx : Longue impulsion de durée x ps.

faire disparaître totalement les débris, présentent un nombre de nanostructures relativement plus important qu'en SP (figure 4.22 c)).

À 2.4 J/cm^2 , les impulsions mises en forme génèrent toujours moins de nanostructures que les impulsions simples SP, quelle que soit l'échelle. Il est intéressant de noter qu'en outre, l'utilisation de l'impulsion longue de durée 1 ps modifie les structures observées. Sur les figures 4.21 et 4.22 apparaissent en effet des microstructures et des nanostructures qui n'apparaissent sur aucun autre dépôt. Elles sont plus contrastées et présentent des reliefs.

La mise en forme temporelle des impulsions a donc des effets variables et importants sur la qualité de surface des dépôts. Il n'existe pas de lois simples associant l'augmentation de la durée d'interaction avec une disparition des structures observées à la surface des couches. Il semble en revanche clair que certaines formes temporelles peuvent permettre d'améliorer la qualité de surface des couches minces de Diamond-Like Carbon en réduisant fortement le nombre de ces hétérogénéités.

4.4.2 Mécanismes de croissance des films

Il est maintenant question, à partir des résultats obtenus précédemment, de tenter de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de la croissance de couches minces Diamond-Like Carbon par ablation laser femtoseconde assistée d'une mise en forme temporelle des impulsions laser.

Les spectres Raman des films étudiés sont tous superposables quelle que soit la longueur d'onde d'excitation Raman utilisée. Ce résultat ne laisse pas de place à l'ambiguïté : les taux sp^3 obtenus sont identiques. Cela signifie que la structure des films réalisés n'est pas affectée par les formes temporelles utilisées, et ce malgré un choix de celles-ci reposant sur des caractéristiques cinétiques des panaches d'ablation très différentes.

Il est peu probable que la création d'espèces de forte énergie cinétique ($> 100 \text{ eV}$) telles que les ions C^+ ou C^{++} compense exactement la perte d'espèces de faible énergie cinétique telles que les molécules de C_2 ou C_3 . L'énergie très faible par atome des molécules ($< 10 \text{ eV}$) les exclut de fait du processus de subplantation quoi qu'il arrive, comme visible sur la figure 4.23 issue de [17]. L'existence d'un taux sp^3 autour de 35-50 % dans les couches les disqualifie ainsi comme composante majeure du panache. Toutefois, il s'agit de la seule composante dont la quantité diminue toujours en même temps que le taux d'ablation, ce qui lève ici une ambiguïté sur leur quantité exacte et leur rôle dans le dépôt de couches de carbone. Si l'on considère le dépôt impulsif et les impacts successifs des différents panaches d'ablation, ces molécules se déposent à chaque fois en dernier, après les espèces plus rapides responsables de la subplantation. Il est raisonnable de penser qu'elles forment une couche hautement sp^2 , qui pourra immédiatement être subplantée en sp^3 par les monomères (C , C^+ et C^{++}) du panache d'ablation suivant. À la fin du dépôt, aucun panache d'ablation, et donc aucun monomère ne vient subplanter toutes les zones plus riches en hybridations sp^2 . Cette hypothèse peut expliquer la présence d'une couche riche en sp^2 sur la surface des films de Diamond-Like Carbon réalisés par ablation femtoseconde. Celle-ci a été mise en évidence par des mesures électriques [45] et d'ellipsométrie [50], et se révèle inexistante ou beaucoup plus fines en régime nanoseconde.

En revanche, la composante C^+ occupe des énergies cinétiques centrées entre 150 et 200 eV selon la fluence, parfaitement compatibles avec des fractions sp^3 relativement élevées. En tout état de cause, la mise en forme temporelle des impulsions permet de peupler plus abondamment la zone d'énergie cinétique autour

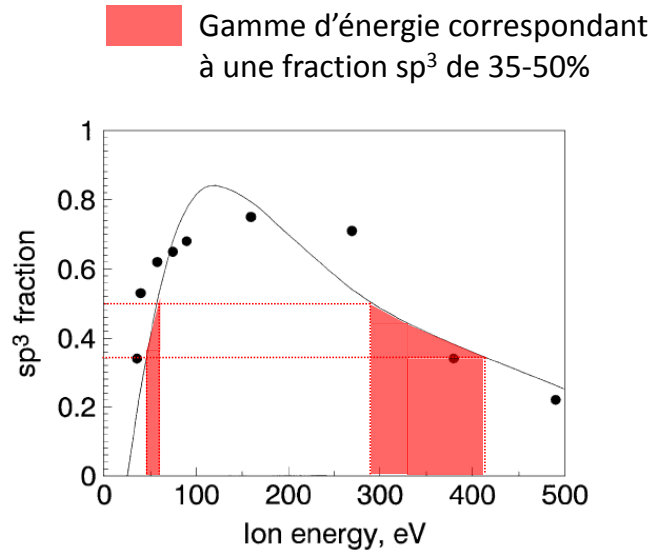


FIGURE 4.23 – Taux sp^3 de films de Diamond-Like Carbon en fonction de l'énergie des ions lors de dépôts physique. Les points proviennent de données expérimentales, la ligne pleine provient du modèle de subplantation. Figure issue de [17].

de 100 eV optimale pour la réalisation de Diamond-Like Carbon à fort taux sp^3 . Les variations, pourtant très importantes, de la quantité d'ions dans le panache semblent sans effet sur la composition des couches. Cela laisse penser que malgré de fortes émissions optiques, la composante C^+ ne représente qu'une partie très faible de la matière arrachée. De même, avec une énergie cinétique autour de 400 eV par atome, l'apparition d'ions C^{++} devrait entraîner une diminution de la qualité des couches, les espèces de trop forte énergie ayant tendance à détruire les hybridation sp^3 . Mais l'apparition de cette composante uniquement à haute fluence pour certaines formes temporelles ne change pas non plus la structure des couches de Diamond-Like Carbon, ce qui laisse supposer que le nombre d'ions deux fois ionisés dans le panache est toujours négligeable ici.

L'énergie cinétique moyenne des atomes de la composante neutre (voir tableau 4.2 page 86), entre 40 et 70 eV selon la fluence, est en revanche parfaitement compatible avec la fraction sp^3 observée au vue de la figure 4.23, en rappelant que la distribution en vitesse de cette composante reste large (voir figures 4.12 page 84 et 4.13 page 85). Ces atomes de C étant les dernières espèces atomiques à se déposer sur le film en croissance, leur importance est donc capitale. Il semble ainsi qu'une optimisation du taux sp^3 passerait dans notre cas par une annulation de cette composante. Cela permettrait aux ions C^+ d'énergie plus optimale de jouer un rôle favorable dans le processus de subplantation. Cela confirme les hypothèses évoquées dans la littérature sur l'importance de la composante neutre pour le dépôt de Diamond-Like Carbon par ablation en régime ultrabref [55].

L'étude de la surface des dépôts offre un certain nombre de compléments sur le processus de croissance des films. Les débris nano et micrométriques observés à 4 J/cm² sont des produits de la fracturation mécanique du matériau. Il existe dans les profondeurs du matériau une zone où l'énergie vue sera insuffisante pour entraîner les mécanismes d'éjection évoqués dans la section 4.1 (page 69), mais générera de fortes pressions au sein du solide via un chauffage isochore [41]. L'onde de pression va se propager, laissant apparaître une onde de raréfaction qui va dépasser les contraintes maximales autorisées par le matériau. Les simulations dans la littérature [25] montrent que l'allongement de la durée d'impulsion, qui favorise une pénétration moindre et la dissipation de la chaleur au cours de l'interaction, va diminuer la taille de la zone pour laquelle

l'onde de raréfaction est suffisamment intense. Cela corrobore nos résultats, pour lesquels l'utilisation de doubles impulsions et de longues impulsions a diminué la quantité de fragments observés.

L'origine des nanostructures observées en faible nombre à 4 J/cm^2 et en grandes quantités à 2.4 J/cm^2 est plus incertaine. JESCHKE *et al.* prévoient dans leurs simulations [148] deux modèles pour l'éjection d'agrégats relativement grands : soit en tant que clusters issus de la phase liquide métastable induite par l'interaction, ou par l'éjection élastique de plans graphitiques intacts. Les deux hypothèses sont possibles, aux deux fluences, et l'impact de la mise en forme temporelle aboutit à la même interprétation. Comme évoqué dans la section 4.3.4 (page 88), l'intérêt essentiel de l'extension de la durée d'interaction dans les conditions présentées est de consacrer une plus grande partie de l'énergie au surchauffage de la surface du matériau au détriment des couches profondes (voir figure 4.16 page 90). Or les deux phénomènes évoqués ici impliquent que la fluence vue par les atomes reste relativement faible, afin de ne pas briser ou empêcher les liaisons atomiques. Il apparaît donc logique que l'utilisation d'impulsions longues ou de doubles impulsions réduit le nombre de ces nanostructures.

Il est tentant d'invoquer l'éjection de séries de plans graphitiques intacts pour expliquer la morphologie des nanostructures observées dans le cas de la fluence la plus faible. En effet, celles-ci présentent une brillance uniforme lors de l'observation SEM, comme visible sur les figures 4.21 et 4.22 (page 99). Cela est compatible avec le dépôt d'ensemble de plans graphitiques intacts, qui exposent une surface « plate ». L'existence de tels clusters purement graphitiques, en grand nombre comme visible dans le cas d'une impulsion femtoseconde à 2.4 J/cm^2 , contenant de nombreux cercles aromatiques, devrait avoir une influence sur la réponse Raman, notamment le rapport I_D/I_G . L'absence de différence des résultats de l'analyse Raman entre des couches obtenues aux deux fluences laser employées semble indiquer que ces clusters ne sont présents qu'en surface du matériau, et non dans la profondeur de la couche. Cela accrédite la thèse selon laquelle la majeure partie du panache, en l'occurrence celle qui est atomisée, subplante ces contenus graphitiques au fur et à mesure de la génération de nouveaux panaches d'ablation. Il ne reste alors de nanostructures qu'en surface du dépôt, lorsque plus aucun nouveau panache d'ablation n'est venu les subplanter.

Il apparaît clairement qu'aux fluences laser employées, la mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde ne permet pas d'obtenir un contrôle du taux sp^3 des couches de carbone réalisées. Les modifications induites dans le panache sont trop faibles pour cela, et ne concernent pas les bonnes composantes. Il n'en demeure pas moins que la qualité de surface des couches peut être sensiblement améliorée par l'utilisation de doubles impulsions et de longues impulsions. Il semble difficile d'aller au-delà de ces deux formes particulières en utilisant une boucle adaptative, du fait des difficultés de détection *insitu* des espèces responsables de la faible qualité de surface des couches (débris et clusters). Néanmoins, nous suggérons ici que ces espèces puissent être associées aux C_2 et C_3 visibles dans le panache. En effet, la mise en forme temporelle des impulsions laser diminue la quantité de C_2 et C_3 de manière sensiblement identique. Il est possible de supposer qu'il en va de même pour les molécules C_n constituées de plus d'atomes. L'émission des bandes de Swan ou de la bande $\lambda 4050$ Comet-Head Group pourrait donc être assimilée à une composante « molécules » globale du panache d'ablation, et serait ainsi un témoin de l'évolution de leur quantité totale. Si ces hypothèses sont exactes, l'émission des C_2 et C_3 pourrait servir de paramètre à une boucle adaptative visant à réduire cette émission par rapport à celle des autres espèces, et *in fine* optimiser la qualité de surface des couches de Diamond-Like Carbon.

4.5 Conclusion

Cette partie a permis l'étude de l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser sur l'ablation laser du graphite en régime ultrabref, ainsi que le dépôt de Diamond-Like Carbon. Les résultats obtenus mettent en évidence la possibilité de créer un panache d'ablation globalement plus chaud, contenant plus d'espèces énergétiques, en échange d'une profondeur d'ablation moins importante et d'une réduction du nombre d'espèces moins énergétiques. Comme dans le cas des métaux, le début de l'impulsion mise en forme crée un pré-plasma réexcité par la fin de l'impulsion. D'un point de vue cinétique, le panache d'ablation est typique d'une évaporation dans le vide en faible flux. Les différentes espèces du panache subissent trop peu de collisions entre elles pour se freiner, et conservent leurs vitesses quelles que soient les variations de leurs quantités induites par la mise en forme temporelle des impulsions laser. Les dépôts réalisés présentent les mêmes propriétés nanostructurales, et le même taux sp^3 indépendamment de la forme temporelle des impulsions laser. Cela s'explique par une prédominance des atomes neutres dans le panache, responsables du processus de subplantation. La qualité de surface des couches peut être améliorée, du fait de la réduction du nombre de clusters et de fragments générés lorsque la durée d'interaction augmente.

Ces travaux n'ont pas permis d'atteindre l'objectif de contrôle du taux sp^3 des couches de Diamond-Like Carbon réalisées par ablation laser en régime ultrabref. La mise en forme temporelle des impulsions s'est révélée inefficace aux fluences utilisées ici. À des fluences plus faibles, nous avons vu que le panache se constitue d'espèces peu énergétiques, et était peu affecté par l'utilisation de doubles impulsions ou d'impulsions longues. À des fluences plus hautes, la mise en forme temporelle pourrait sans doute aboutir à la création d'un nombre encore plus important d'espèces très énergétiques. Mais quoiqu'il arrive, une partie importante de la matière irradiée sera éjectée sous forme d'atomes neutres. De plus, l'effet de la mise en forme temporelle des impulsions laser diminue généralement lorsque la fluence augmente [27, 40, 113].

En revanche, la qualité de surface des couches a pu être améliorée. Les résultats suggèrent que l'ablation laser picoseconde permet d'obtenir des couches similaires à celles obtenues avec des impulsions femtoseconde, pour un coût moindre. Des caractérisations supplémentaires devront être réalisées afin de vérifier la conservation des caractéristiques tribologiques et mécaniques [15, 19] des couches entre ces deux types d'impulsion.

D'un point de vue plus fondamental, nous avons montré la possibilité de contrôler les propriétés cinétiques du panache d'ablation en régime ultrabref par l'utilisation de la mise en forme temporelle des impulsions laser. Si cela s'est avéré insuffisant à modifier les propriétés structurales de couches de Diamond-Like Carbon, ce ne sera pas forcément le cas pour d'autres types de matériaux dont le processus de dépôt est dépendant de la cinétique du panache.

Chapitre 5

Caractérisation *in situ* de la distribution en taille des nanoparticules générées par ablation laser

5.1 Introduction

L’ablation laser en régime femtoseconde est une méthode prometteuse de dépôt de nanoparticules métalliques [12]. L’un des enjeux essentiels de cette méthode est le contrôle de la distribution en taille des nanoparticules. Les distributions en taille observées se révèlent en général assez larges, et dépendent de nombreux paramètres, tels que la fluence [58], la longueur d’onde ou la durée d’impulsion du laser [64, 106]. Concernant ce dernier paramètre, la distribution en taille des nanoparticules a également montré une dépendance à la forme temporelle des impulsions laser au sens large [39].

Dans ce dernier cas, les formes temporelles utilisées ont été créées via une boucle d’optimisation afin de maximiser l’ionisation du panache d’ablation de l’aluminium. La boucle d’optimisation repose sur l’utilisation d’un algorithme génétique, dont le paramètre de fit est une donnée provenant du plasma, ici l’émission des ions. Cette technique semble prometteuse pour aboutir à un contrôle optimal de la distribution en taille des nanoparticules générées par ablation laser en régime ultrabref. Elle a été utilisée dans le cadre d’expériences mettant en œuvre un impacteur électrique basse pression pour mesurer la taille des nanoparticules [156]. Ce genre d’appareil ne peut fonctionner qu’en présence d’un flux gazeux, ce qui le rend difficile à mettre en place dans un contexte de PLD, et impossible dans le cadre de l’ultra-vide. Dans le cas de la génération de nanoparticules par ablation laser femtoseconde sous ultra-vide, connaître la taille des nanoparticules implique actuellement la réalisation de couches minces constituées des nanoparticules, leur analyse par microscopie SEM et l’évaluation informatique de cette distribution en taille. En ajoutant la potentielle longueur de convergence des algorithmes génétiques employés, la mise en place d’une boucle d’optimisation utilisant un diagnostic *ex situ* de la taille des nanoparticules implique des expériences pouvant prendre plusieurs semaines pour une seule optimisation. Une méthode de diagnostic plus directe serait donc bienvenue.

Jusqu’à présent, la détection *in situ* de nanoparticules dans le panache d’ablation laser femtoseconde se limite essentiellement à l’observation du rayonnement de corps noir. Celui-ci ne fournit pas d’informations

sur la taille des nanoparticules générées. La spectrométrie de masse peut potentiellement fournir ce type d'informations, mais sa mise en place dans une chambre à vide destinée à la réalisation de couches minces par PLD reste complexe. Il apparaît plus simple de se concentrer sur des méthodes optiques. Nous nous sommes basés sur les travaux de PURETZKY *et al.* qui ont évalué la taille de nanotubes de carbone en analysant leur spectre d'extinction optique [133], ainsi que le reste des travaux évoqués en section 1.4.3.2.2 (page 29) sur ce même procédé appliqué à l'ablation laser de nanoparticules en milieu liquide. En particulier, PURETZKY *et al.* ont d'abord simulé l'absorption par des nanotubes de différentes tailles avant d'identifier les courbes simulées aux spectres d'extinction optique réalisés expérimentalement.

Le même schéma va être utilisé ici pour caractériser des nanoparticules de nickel. Ce matériau a été choisi pour l'abondance des nanoparticules générées lors de son ablation par laser femtoseconde [59]. Dans un premier temps seront présentées les simulations mises en place pour calculer le spectre d'extinction théorique de différentes distributions en taille de nanoparticules et déterminer l'éventuelle pertinence de ce dispositif pour distinguer différentes distributions. Ensuite les résultats expérimentaux d'absorption seront présentés et comparés aux données théoriques.

5.2 Évaluation théorique du spectre d'extinction optique d'une distribution en taille de nanoparticules métalliques

5.2.1 Description du problème

Il est ici pertinent de rappeler le problème à résoudre. Un faisceau lumineux parallèle irradie un nuage de nanoparticules quelconques, et seule la lumière qui ne subit ni diffusion ni absorption est transmise pour être enregistrée. Cela correspond au schéma présenté sur la figure 5.1 où $\phi_{incident}$ représente le flux de lumière incident et $\phi_{transmis}$ représente le flux transmis qui sera analysé. La valeur qui nous intéresse est alors celle de l'absorbance optique A définie par :

$$\phi_{transmis} = \phi_{incident} \times e^{-A} \quad (5.1)$$

Soit :

$$A = -\log\left(\frac{\phi_{transmis}}{\phi_{incident}}\right) \quad (5.2)$$

Cette valeur peut être obtenue expérimentalement simplement en mesurant successivement le flux transmis avec et sans nuage de particules.

Dans le cadre de notre étude, en particulier en connaissant le mode de génération des nanoparticules présenté en section 1.3.5 (page 19) ainsi que leur forme sphérique sur les dépôts réalisés par ablation laser, deux hypothèses sont faites sur les nanoparticules du panache d'ablation laser femtoseconde. Tout d'abord, il est considéré que ces nanoparticules sont identiques à celles observées sur les dépôts. C'est-à-dire que leur taille et leur morphologie (hormis un possible écrasement sur le substrat de dépôt) n'évolue plus au moment de l'analyse *in situ*, ce qui paraît réaliste en se plaçant quelques dizaines de microsecondes après l'interaction laser-cible et à quelques millimètres de la cible. Ensuite, celles-ci sont considérées comme étant sphériques.

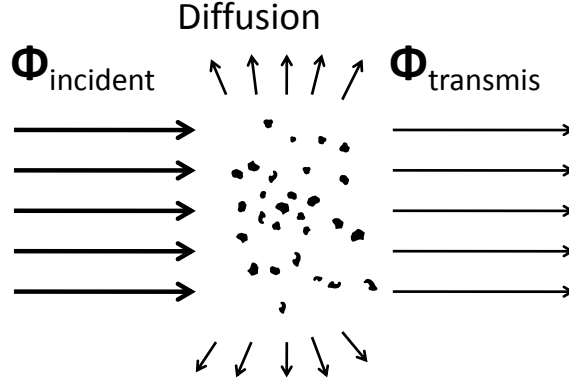


FIGURE 5.1 – Schéma représentant l’extinction de la lumière par un ensemble de particules.

Cette deuxième hypothèse permet de se placer dans le cadre de la théorie de Mie, bien connue dans le domaine de l’absorption et la diffusion de la lumière par des particules de petites tailles. La plus grande partie des calculs présentés repose sur la présentation de cette théorie par BOHREN et HUFFMAN [131]. L’approche consiste à résoudre les équations de Maxwell en modélisant l’onde électromagnétique comme une somme infinie d’harmoniques sphériques.

Dans un premier temps, il est possible de s’intéresser uniquement au cas d’une particule de rayon fixe. Ici, la taille du faisceau lumineux sera *a priori* beaucoup plus grande que la taille des particules considérées. Il est possible de le définir uniquement par son irradiance constante I , c’est-à-dire la puissance de son rayonnement par unité de surface. Les ratios des puissances absorbée $P_{absorbée}$ et diffusée $P_{diffusée}$ par une seule particule et de l’irradiance globale font apparaître des facteurs assimilables à une surface :

$$\sigma_{absorption} = \frac{P_{absorbée}}{I} \quad (5.3)$$

$$\sigma_{diffusion} = \frac{P_{diffusée}}{I} \quad (5.4)$$

Ils sont nommés sections efficaces d’absorption et de diffusion. De même, afin de quantifier l’énergie totale perdue par le faisceau dans sa direction incidente, il est alors possible de définir la section efficace d’extinction :

$$\sigma_{extinction} = \sigma_{absorption} + \sigma_{diffusion} \quad (5.5)$$

Dans le cas d’une densité homogène N de particules, s’étendant sur une distance x le long de l’axe du faisceau incident, il vient par intégration :

$$\phi_{transmis} = \phi_{incident} \times e^{-N.x.\sigma_{extinction}} \quad (5.6)$$

Soit :

$$\sigma_{extinction} = -\frac{1}{N.x} \log\left(\frac{\phi_{transmis}}{\phi_{incident}}\right) \quad (5.7)$$

Cette relation permet dans ce cas de faire le lien direct entre l'absorbance mesurable expérimentalement et la section efficace d'extinction des nanoparticules. Dans le cadre de l'expérience présentée, il est possible de supposer que la densité de particules est suffisamment faible pour que leurs interactions soient minimales et que la diffusion reste incohérente. Moyennant ces conditions, les sections efficaces d'extinction des particules peuvent alors être sommées sur la largeur de la zone de diffusion. Pour une distribution normalisée $f(r)$ des particules selon leur rayon r , il est possible de définir une section efficace d'extinction moyenne utilisable dans la formule 5.7 telle que :

$$\sigma_{extinction \text{ moyenne}} = \int_0^\infty \sigma_{extinction}(r) f(r) dr \quad (5.8)$$

Il apparaît donc capital pour toute simulation de l'extinction par des nanoparticules de pouvoir remonter à la section efficace d'extinction de celles-ci en fonction de leur rayon. C'est ici qu'intervient la théorie de Mie. La résolution de l'équation d'onde en coordonnées sphériques pour une particule sphérique de rayon r [131] mène à l'obtention d'un coefficient d'extinction :

$$\sigma_{extinction} = \frac{2\pi}{k^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \text{Re}(a_n + b_n) \quad (5.9)$$

où k est le nombre d'onde, et a_n et b_n sont appelés coefficients de diffusion. Ces coefficients de diffusion dépendent des propriétés du milieu et de la taille des nanoparticules. Ils peuvent être exprimés à partir des fonctions de Bessel sphériques j_n et y_n . Celles-ci peuvent s'exprimer à partir des fonctions de Bessel de première et deuxième espèces J_n et Y_n :

$$\begin{aligned} j_n(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \\ y_n(\rho) &= \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \end{aligned} \quad (5.10)$$

où ρ est une variable quelconque. À partir de j_n et y_n il est possible de définir la fonction de Hankel sphérique $h_n^{(1)}$:

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \quad (5.11)$$

et finalement les fonctions de Riccati-Bessel sphériques :

$$\begin{aligned} \psi_n(\rho) &= \rho j_n(\rho) \\ \xi_n(\rho) &= \rho h_n^{(1)}(\rho) \end{aligned} \quad (5.12)$$

La longueur d'onde λ , le rayon r et les indices optiques du milieu N et de la particule N_p interviennent au travers du paramètre de taille x et de l'indice relatif m définis comme :

$$x = \frac{2\pi Nr}{\lambda} \quad m = \frac{N_p}{N} \quad (5.13)$$

C'est alors le paramètre x ou le produit des deux paramètres mx qui remplaceront ρ comme variable des fonctions de Riccati-Bessel. Les coefficients de diffusion s'expriment ainsi sous la forme :

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \\ b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \end{aligned} \quad (5.14)$$

où le symbole apostrophe marque la dérivation par rapport à la variable entre parenthèses. Cela rend donc le coefficient d'extinction fortement dépendant de la taille de la particule et de la longueur d'onde. La forme du spectre d'extinction en longueur d'onde dépend ainsi de la taille de la particule, ce qui doit permettre leur discrimination en fonction de ce paramètre.

L'implémentation des équations 5.9 et 5.14 dans un code MATLAB a été réalisée ici. La somme, *a priori* infinie, dans l'équation 5.9 a été modélisée avec l'aide d'une boucle conditionnelle s'arrêtant dès que les coefficients de diffusion atteignent la plus petite valeur d'un nombre sous MATLAB.

Les propriétés optiques des matériaux modélisés à l'état solide ont été extraites de [157]. Cependant, considérant la température des nanoparticules de nickel dans le panache d'ablation observées dans la littérature [59], et qui seront étudiées par la suite, c'est l'indice optique correspondant au nickel à l'état liquide qui a été employé [158]. Dans le cas des métaux, les propriétés optiques des nanoparticules peuvent s'avérer différentes de celles du matériau à l'état massif. Cela s'explique notamment par l'importance des électrons libres dans l'interaction avec la lumière, qui peut être modifiée lorsque la taille de la particule devient comparable au libre parcours moyen des électrons libres dans le matériau. Si l'on considère la fonction diélectrique complexe ϵ d'une nanoparticule métallique de rayon r de la forme $\epsilon = \epsilon^{re} + i\epsilon^{im}$, la partie imaginaire peut s'exprimer par rapport à son équivalent dans le matériau massif ϵ_{massif}^{im} :

$$\epsilon^{im} = \epsilon_{massif}^{im} + 0.75 \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \frac{v_F}{r} \quad (5.15)$$

où ω_p est la pulsation plasma du matériau, ω correspond à la pulsation de l'onde lumineuse et v_F à la vitesse de Fermi. L'indice optique a donc été corrigé en fonction de cette modification avant d'être transmis à l'algorithme MATLAB calculant le coefficient d'extinction de la particule. Cela n'a toutefois jamais eu un effet significatif sur les courbes réalisées aux longueurs d'onde employées.

5.2.2 Résultats théoriques

Il s'agit maintenant d'analyser les résultats des simulations et en particulier de mesurer l'impact qu'a la taille des nanoparticules sur leur spectre d'extinction optique.

Dans un premier temps, c'est le coefficient d'extinction correspondant à une seule taille de nanoparticule de nickel qui est étudié. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.2. Plutôt que la section efficace d'extinction simple, c'est l'efficacité d'extinction qui est représentée, soit la section efficace d'extinction divi-

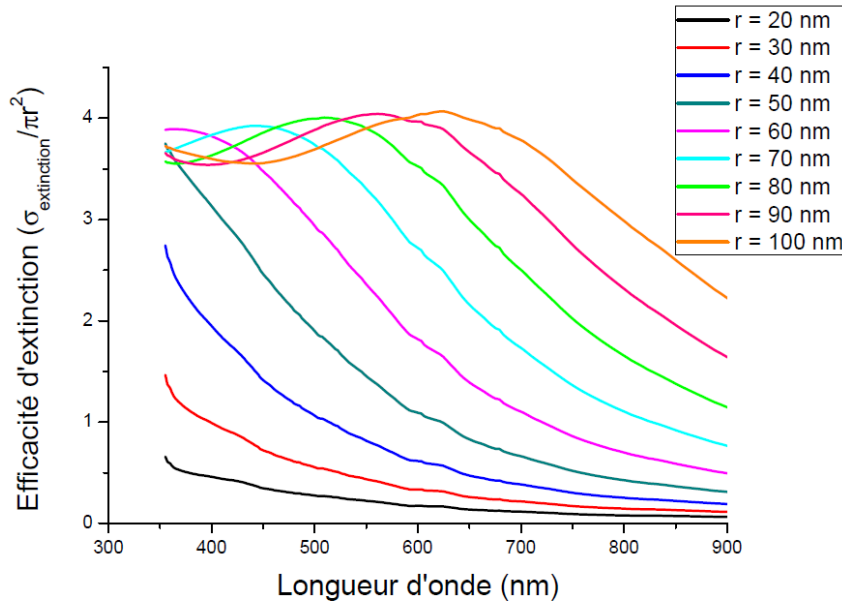


FIGURE 5.2 – Efficacité d’extinction de nanoparticules de nickel de différents rayons r .

sée par la surface de la particule vue en deux dimensions perpendiculairement à l’axe du faisceau lumineux. Ici les différences de forme entre les spectres apparaissent plus nettement.

Les particules les plus petites ont une extinction plus forte dans l’ultraviolet, se rapprochant du comportement quadratique typique de la diffusion de Rayleigh, observée lorsque le rayon de la particule est très faible devant la longueur d’onde. Pour des rayons supérieurs à 50 nm le spectre commence à s’étaler vers les grandes longueurs d’onde, et fait notamment apparaître un maximum se déplaçant vers l’infrarouge. Des courbes d’aspect similaire ont été obtenues pour le nickel à l’état solide, ainsi que le cuivre et l’aluminium, l’augmentation du rayon provoquant les mêmes effets, mais à partir de seuils différents. Cela correspond à ce qui est observé dans la littérature [131] pour des nanoparticules métalliques. Ces simulations mettent en lumière des variations théoriques relativement importantes du spectre d’extinction de nuages de nanoparticules en fonction de leurs rayons. Si on considère l’étude de nuages de nanoparticules de taille constante et correspondant aux tailles observées des produits de l’ablation femtoseconde [12, 39], la technique de spectroscopie d’extinction est parfaitement adaptée à les discriminer. Les limites restent les cas de la diffusion de Rayleigh, pour les particules de rayons très petits devant les longueurs d’ondes étudiées (< 30 nm), et les particules suffisamment grosses pour n’être plus que des obstacles (> 500 nm) uniformes au passage de la lumière dans les longueurs d’onde étudiées (spectre d’extinction plat).

Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les nanoparticules produites par ablation laser en régime femtoseconde ont une distribution en taille pouvant être relativement large, et qu’il faut maintenant voir les effets que peuvent avoir des changements dans les distributions en taille des nanoparticules. Il n’est pas ici question d’étudier des distributions quelconques, mais de prendre pour base des distributions déjà présentées dans la littérature. Deux modèles principaux ont été proposés. Lors de l’irradiation du nickel à faible fluence, les distributions en taille observées ont été identifiées à des fonctions log-normales [12, 64, 106]. Trois distributions de ce type ont été modélisées en faisant notamment varier le rayon moyen. Les sections efficaces d’extinction moyennes correspondant à ces trois distributions en taille ont été calculées. Ces résultats sont présentés sur la figure 5.3

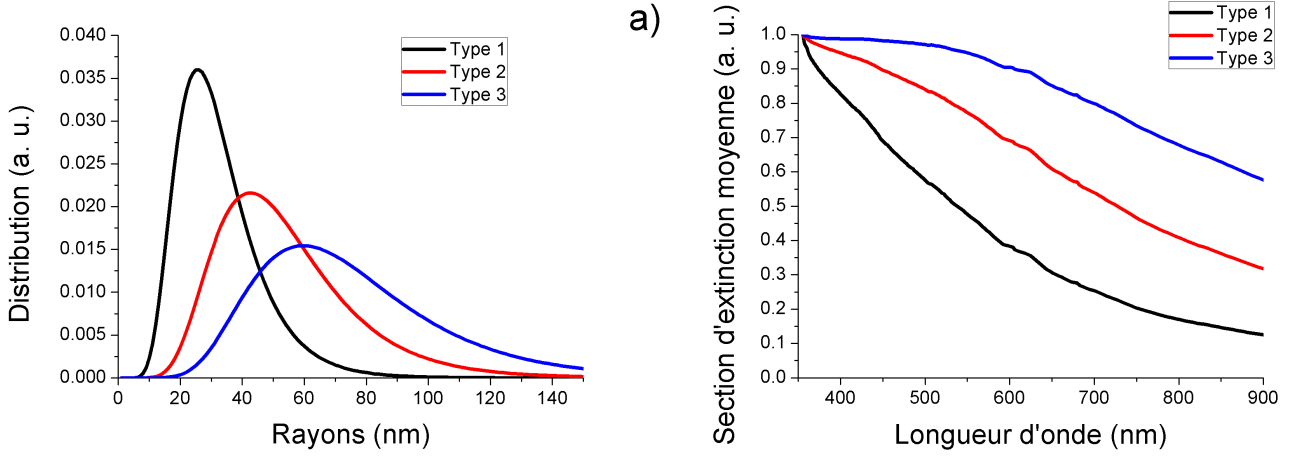


FIGURE 5.3 – a) Exemple de distributions log-normales de tailles des nanoparticules présentant des rayons moyens de 30, 50 et 70 nm et b) sections efficaces d'extinction moyennes normalisées correspondantes.

Ces calculs font clairement apparaître une influence du rayon moyen de la distribution log-normale sur la section efficace d'extinction du nuage de nanoparticules. En particulier il est clair que pour les particules de petites tailles, le comportement évoque la diffusion Rayleigh, quand pour des particules de plus grandes tailles le spectre s'uniformise sur la plage de longueurs d'onde considérée.

Le second type de distribution en taille, observé à des fluences plus élevées sur l'aluminium [39] et le cuivre [58], sera ici appelé distribution à deux pentes. Le nombre de nanoparticules décroît en $r^{-\alpha_1}$ jusqu'à un rayon critique où il décroît en $r^{-\alpha_2}$, avec $\alpha_2 > \alpha_1$. Plusieurs distributions de ce type ont été modélisées et sont présentées en figure 5.4, ainsi que les sections efficaces d'extinction moyennes normalisées correspondantes.

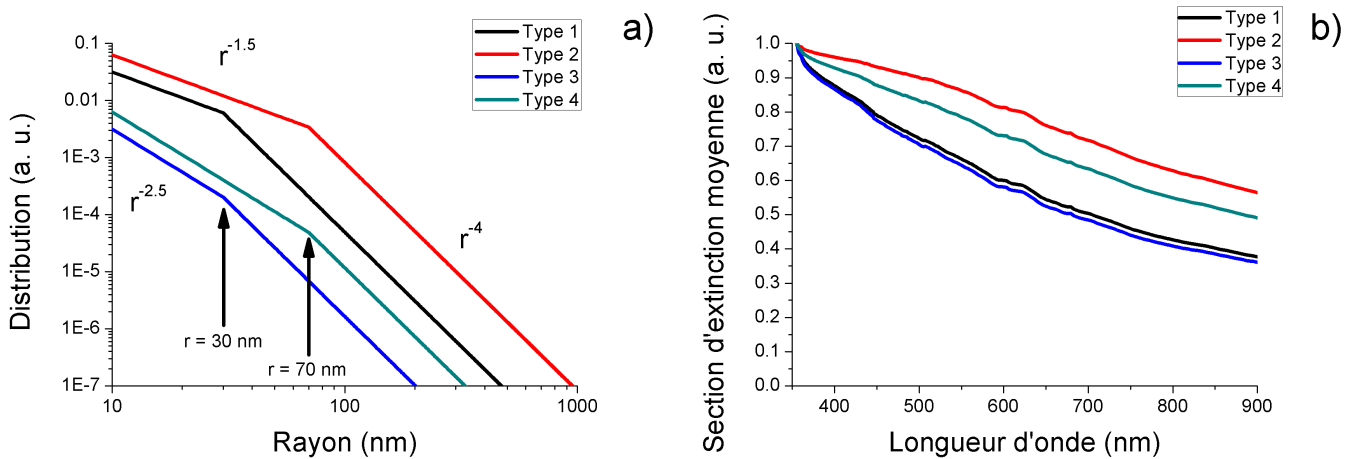


FIGURE 5.4 – a) Exemple de distributions en taille à deux pentes de nanoparticules pour différentes pentes et rayons seuils et b) sections efficaces d'extinction moyennes normalisées correspondantes.

La décroissance de la seconde pente a été fixée à r^{-4} pour plusieurs raisons. Elle varie peu dans les références [39, 58] de la littérature. Sa mesure est toujours relativement imprécise vus les écarts entre les régressions et les distributions en taille observées sur les figures 1.3 (page 10, d'après [58]) et 1.10 (page 22,

d'après [39]). Deux coefficients α_1 différents (1.5 et 2.5) ont été employés pour la première pente. Enfin, deux rayons critiques différents ont été sélectionnés.

Il apparaît clairement que les deux distributions en taille pour lesquelles le rayon critique est trop faible, malgré deux pentes différentes en dessous de ce rayon, ne génèrent pas des courbes distinctes. Cela montre la faible importance qu'ont les nanoparticules en dessous de ce rayon critique sur l'extinction globale. En revanche, il est possible d'observer grâce aux autres courbes l'influence que peut avoir la variation du rayon de transition et la variation de la pente α_1 .

La discrimination de différentes distributions en taille de nanoparticules créées par l'ablation laser en régime femtoseconde est donc possible par la spectroscopie d'extinction optique. Il existe toutefois un certain nombre de limites. La première d'entre elles est la difficulté d'observer correctement les nanoparticules de faibles tailles $r < 30$ nm. Leur efficacité d'extinction est faible et elles présentent des sections efficaces d'extinction de répartition en longueur d'onde similaires car correspondant à la diffusion Rayleigh. De plus, étant donné le nombre de paramètres définissant ces distributions en taille, il est toujours possible d'obtenir des courbes relativement semblables pour des distributions différentes.

Dans l'éventualité de la mise en place d'une boucle adaptative, il est important de trouver des paramètres de fits simples à fournir à l'algorithme d'optimisation. Dans l'idéal, il serait possible de choisir une distribution en taille des nanoparticules, calculer son spectre, et demander à l'algorithme de minimiser l'écart entre le spectre simulé et le spectre expérimental. Cette situation reste cependant complexe à réaliser pour plusieurs raisons. Dans la mesure où l'on connaît mal les possibilités réelles de modification de la distribution en taille des nanoparticules par mise en forme temporelle, il est possible que la distribution en taille demandée soit inaccessible. Il est également possible que l'algorithme favorise l'apparition d'une distribution en taille différente de celle souhaitée mais ayant le même spectre d'extinction. Dans un premier temps, il semble plus simple de quantifier des évolutions plus globales de la distribution en taille. Ainsi, plus l'extinction décroît avec la longueur d'onde, plus les particules de faibles rayons représentent une portion importante du nuage. Cette décroissance pourrait donc être un paramètre de fit intéressant et relativement simple à mettre en place.

5.3 Détermination *in situ* de la distribution en taille de nanoparticules de nickel

5.3.1 Émission optique du panache

Afin de connaître plus précisément le lieu, l'étendue et la quantité des nanoparticules produites par ablation laser femtoseconde, le panache a d'abord été étudié au moyen de la spectroscopie optique d'émission résolue spatialement et temporellement. Aucune mise en forme temporelle n'a été utilisée, et une impulsion de durée 70 fs a été employée. La fluence laser a été modifiée sur une plage allant de 1.3 à 13 J/cm².

Deux émissions ont pu être observées, visibles sur la figure 5.5. Dans les premières microsecondes (Figure 5.5 a)) l'émission présente essentiellement des raies d'émission correspondant à des désexcitations atomiques, qui correspondent au plasma d'ablation observé pour les métaux lors de ce type d'expérience. Après quelques μ s apparaît un spectre d'émission large visible jusqu'à une centaines de μ s, dû à l'émission de corps noir des nanoparticules.

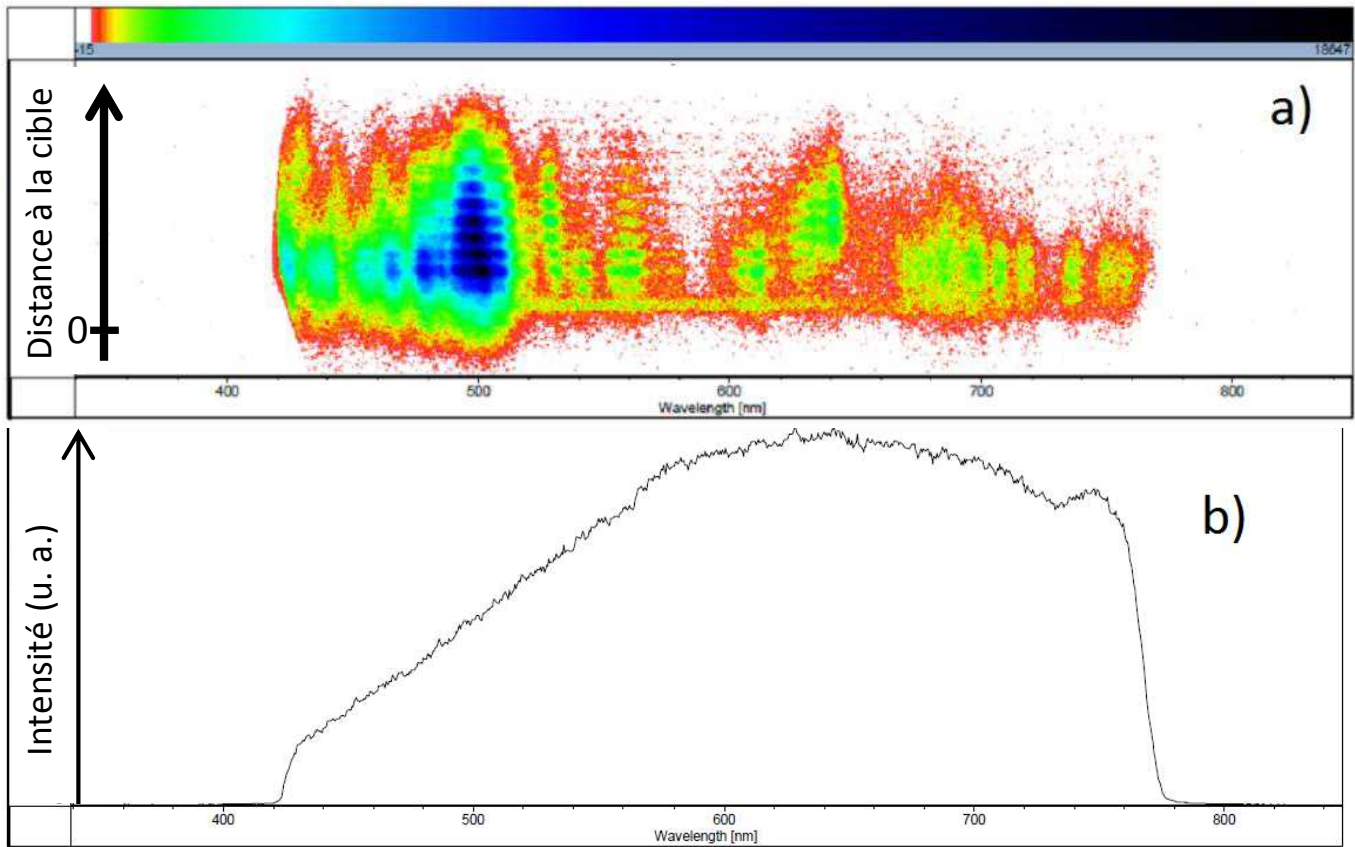


FIGURE 5.5 – spectre du panache d’ablation du nickel réalisé à 13 J/cm^2 a) entre 300 et 400 ns après irradiation laser avec une résolution spatiale (cible en bas de l’image) b) entre 25 et $35 \mu\text{s}$ après irradiation laser et intégration spatiale du signal.

Quelle que soit l’émission observée, la quantité d’émission augmente avec la fluence du laser. Il est donc décidé de travailler à la fluence la plus élevée (13 J/cm^2) qui permet d’espérer un nuage de nanoparticules le plus dense possible. La fluence laser est limitée essentiellement par le seuil d’endommagement du hublot d’entrée dans la chambre à vide.

Comme étudié dans le chapitre 3 (page 53), le pointage de la longueur d’onde correspondant au maximum d’émission du rayonnement de corps noir donne des indications sur la température des nanoparticules générées. Ce maximum est pointé à 650 nm, ce qui correspond aux observations d’AMORUSO *et al.* [59] dans un cadre similaire. En vertu de la loi du déplacement de Wien corrigée pour les nanoparticules [94], cela correspond à une température aux alentours de 3850 K, une valeur compatible avec celles observées pour d’autres métaux. Cela indique de plus un état liquide des nanoparticules dans le panache d’ablation, d’où la nécessité d’utiliser l’indice du nickel liquide dans les simulations.

Une étude résolue en temps et en espace de l’émission de corps noir permet d’observer le déplacement du nuage de nanoparticules au cours du temps. La vitesse du centre de masse de ce nuage peut être estimée à environ $1.3 \times 10^4 \text{ cm/s}$, là encore compatible avec les valeurs mesurées dans la littérature (voir section 1.4 page 22). Cela permet également de déterminer la fenêtre temporelle optimale durant laquelle devrait être réalisée la manipulation d’extinction. Cela correspond à l’instant où le nuage de nanoparticules occupe tout le faisceau émis par la source UV-visible. Les délais sont ici de 35 à $65 \mu\text{s}$ après irradiation, à une distance d’environ 5 mm de la cible.

5.3.2 Mesures du spectre d'extinction d'un nuage de nanoparticules

En premier lieu, il est important de préciser la difficulté à mesurer un spectre d'extinction précis et répétable du panache d'ablation laser. Il était attendu que la sensibilité serait difficile à obtenir du fait de la faible concentration en nanoparticules du nuage. L'outil essentiel qui a été utilisé pour s'affranchir de cette difficulté est le blocage du faisceau par l'intensificateur de notre caméra, qui permet ainsi de limiter le signal acquis au seul moment de la présence de nanoparticules dans le faisceau. Comme évoqué précédemment, toutes les acquisitions se sont faites entre 35 et 65 μs après interaction laser, pour une fluence de 13 J/cm² dans des conditions d'ultra-vide (2×10^{-7} mbar). La figure 5.6 présente un spectre typique de la source blanche acquis à travers le système expérimental utilisé. L'allure du spectre est en partie due aux aberrations chromatiques lors de la focalisation de la lumière sur l'entrée de la fibre de collection et sur les fentes du spectroscope. Le positionnement des différentes optiques a été étudié pour fournir le maximum de lumière, et donc de résolution, dans les courtes longueurs d'onde. C'est en effet là que sont attendues les variations maximales de transmission. La longueur d'onde minimale, 350 nm, a été choisie car nous ne pouvons simuler de courbes d'extinction du nickel liquide sous cette valeur. En effet nous ne disposons pas de données pour l'indice du nickel liquide en dessous de 350 nm [158].

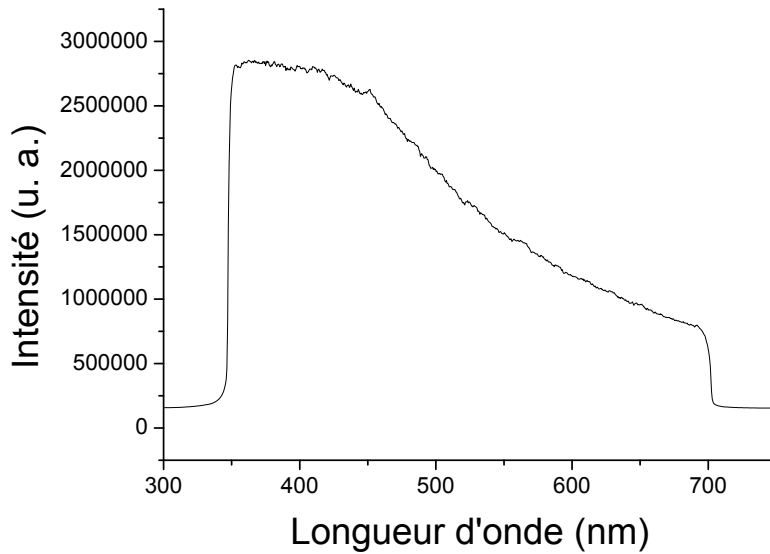


FIGURE 5.6 – Spectre de la source blanche enregistré dans les conditions de l'expérience d'extinction.

De nombreuses configurations ont été envisagées afin d'obtenir un signal de transmission correct. Parmi celles-ci, la plus efficace est l'enregistrement successif de deux spectres, l'un sans faisceau laser, l'autre avec. Le spectre réalisé en présence de nanoparticules est divisé par le spectre témoin. Cela permet d'avoir une mesure immédiate de la transmission en s'affranchissant des éventuelles variations de puissance lumineuse de la lampe UV-visible sur des durées plus longues. Ces mesures sont ensuite moyennées plusieurs milliers de fois afin d'obtenir un signal exploitable étant donnée la faiblesse de l'absorption envisagée par le nuage de nanoparticules. En tenant compte des temps d'ouverture, fermeture et lecture de la CCD, de l'ordre de la seconde, cela implique des mesures s'étalant sur plusieurs heures.

Le spectre de transmission obtenu est présenté sur la figure 5.7. Il a été réalisé en moyennant 8000 expériences successives évaluant chacune la transmission d'un nuage de nanoparticules.

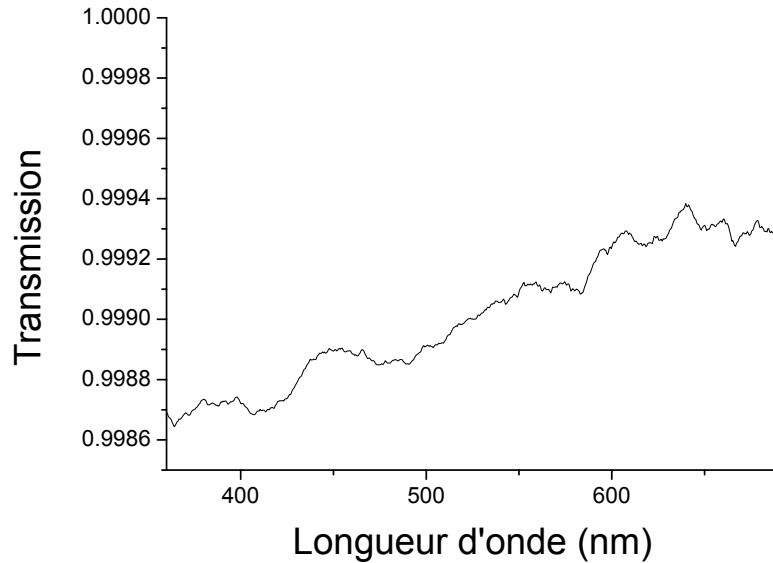


FIGURE 5.7 – Spectre de transmission du panache d'ablation du nickel produit à 13 J/cm^2 .

Le spectre fait apparaître une transmission globalement croissante avec la longueur d'onde. C'est un résultat attendu, étant donné que l'extinction diminue avec la longueur d'onde sur les spectres simulés dans les figures 5.3 et 5.4 (page 111). Ceci constitue un résultat important : c'est la première fois qu'est mise en évidence l'extinction optique d'un nuage de nanoparticules produit par ablation laser sous ultra-vide. Le spectre montre cependant un certain nombre d'irrégularités dues à la sensibilité et la précision du dispositif de mesure.

Il est possible à partir de la figure 5.7 de calculer un spectre d'absorption expérimentale du panache d'ablation. C'est ce qui a été fait sur la figure 5.8. Sur cette figure ont été ajoutés les trois spectres d'extinction présentés sur la figure 5.3 qui ont été calculés pour des distributions en taille log-normale et les quatre spectres d'extinction présentés sur la figure 5.4 qui ont été calculés à partir de distributions en taille double-pente. L'échelle de la mesure d'absorption a été adaptée à celle des sections efficaces d'extinction moyennes normalisées pour pouvoir réaliser une comparaison sur notre intervalle de longueur d'onde expérimental.

Le spectre d'extinction mesuré expérimentalement est donc relativement proche des spectres attendus pour certaines distributions en taille des nanoparticules mesurées expérimentalement. Il n'est en revanche pas possible ici d'associer précisément le spectre à l'une des courbes théoriques. Il semble néanmoins assimilable, vu sa décroissance avec la longueur d'onde, à des spectres calculés à partir des doubles pentes de faible rayon critique. En ce qui concerne les distributions en taille log-normale, c'est la section efficace obtenue pour un rayon moyen de 50 nm qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale. Une réelle comparaison nécessiterait une meilleure sensibilité de la mesure.

Le bruit du signal peut avoir de nombreuses sources. Celles-ci peuvent être liées au matériel, que ce soit les instabilités de la source blanche, le bruit naturel de la caméra CCD, qui peuvent devenir des obstacles importants lorsque l'on constate la sensibilité exigée par cette manipulation. Ensuite, il faut rappeler l'instabilité propre à la génération du panache d'ablation en régime femtoseconde, qui implique un certain nombre

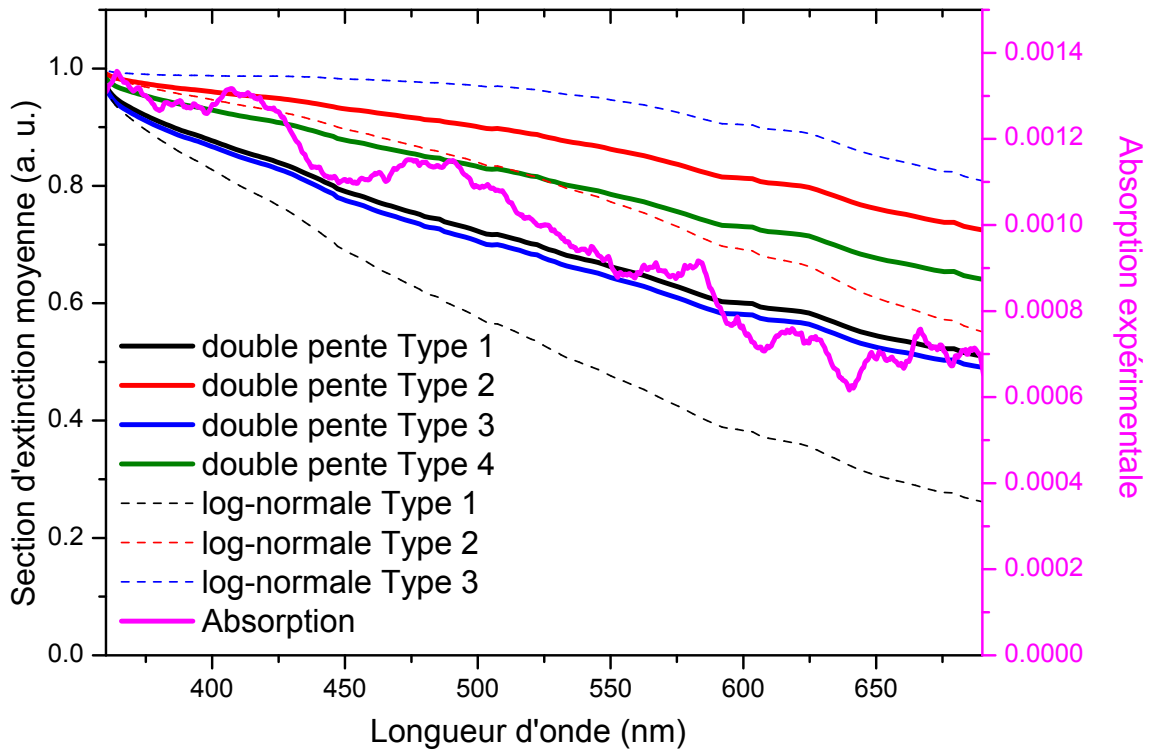


FIGURE 5.8 – Spectre d’absorption du panache d’ablation du nickel produit à 13 J/cm^2 comparé avec les spectres théoriques issus des figures 5.3 et 5.4 calculés à partir de distributions en taille log-normales et double-pente.

de phénomènes chaotiques. D’un tir laser à l’autre la quantité et la distribution en taille des nanoparticules peuvent connaître des écarts à la moyenne. Il n’y aurait alors pas assez de moyennages pour compenser ces effets.

Il est à présent nécessaire de vérifier que le spectre obtenu correspond bien aux nanoparticules produites par l’ablation. C’est-à-dire qu’il est désormais question, à partir de mesures *ex situ* de la distribution en taille des nanoparticules, de calculer la section efficace d’extinction théorique du nuage de nanoparticules déposé. Il pourra alors être comparé au spectre expérimental.

5.3.3 Vérification de la validité du processus expérimental par des mesures *ex situ*

Il s’agit maintenant de déterminer *a posteriori* la distribution en taille des nanoparticules de nickel au sein du panache d’ablation. Cela doit permettre de déterminer le spectre théorique d’extinction du nuage de nanoparticules, qui devra correspondre au spectre d’absorption expérimental. Des dépôts de nickel ont été réalisés sur un substrat de silicium. Le vide résiduel est de 2×10^{-7} mbar, et la fluence est de 13 J/cm^2 . Plusieurs durées de dépôt ont été réalisées. Une durée de 8 s correspondant à 8000 tirs laser apparaît la plus simple à étudier, la surface du silicium n’étant pas entièrement recouverte de nickel et présentant néanmoins un nombre important de nanoparticules.

Des images SEM d'un dépôt correspondant à 8000 tirs sont proposés en figure 5.9. Il est à noter tout d'abord que la morphologie des nanoparticules obtenues, sphériques pour la plupart d'entre elles correspond bien aux dépôts observés pour les métaux dans la plupart des cas [12, 39, 58]. Un certain nombre de nanoparticules parmi les plus grosses, semblent avoir « explosé » au contact de la cible, provoquant des éclaboussures. Cela confirme bien l'arrivée des nanoparticules dans un état liquide au contact de la cible, les plus grandes d'entre elles conservant leur chaleur plus longtemps après éjection. La distribution en taille de ces particules semble relativement importante, les plus grosses atteignant un rayon de 300 nm contre une dizaine de nm pour les plus petites observables par cette méthode de microscopie.

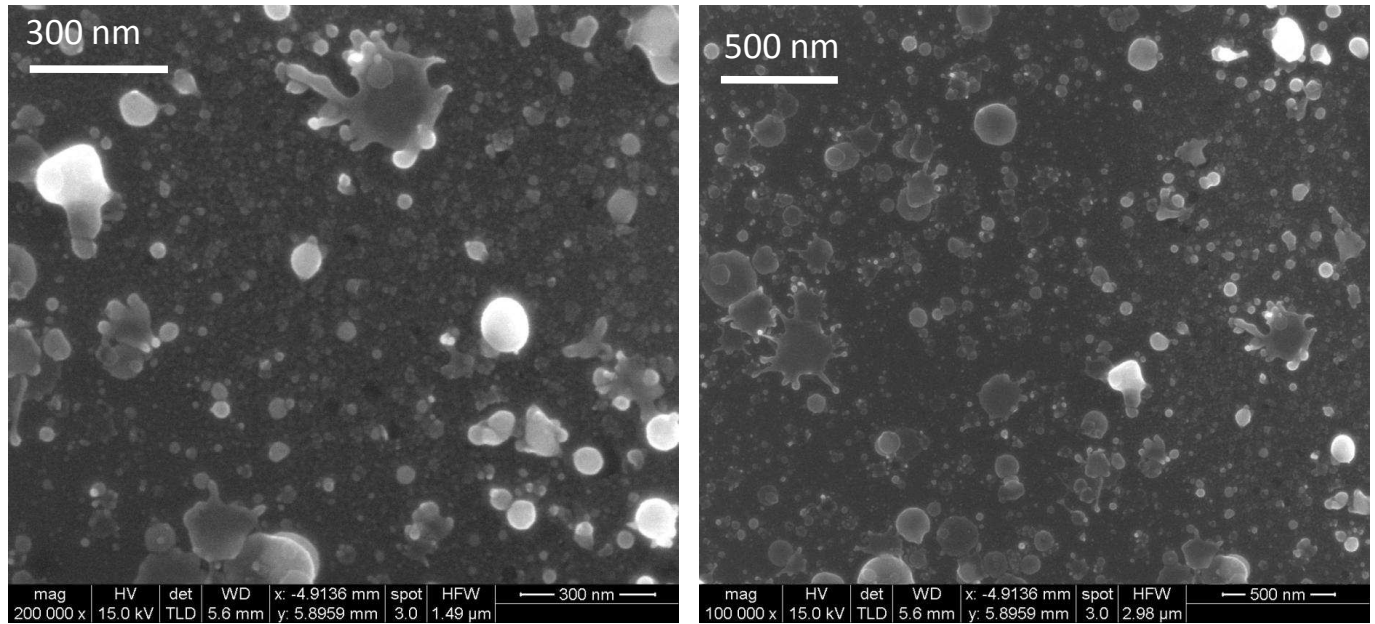


FIGURE 5.9 – Images SEM des dépôts de nanoparticules de nickel sur silicium à deux échelles différentes pour 8000 tirs laser à 13 J/cm^2 .

Afin d'évaluer plus précisément cette distribution en taille, un comptage manuel a été effectué, et est présenté en figure 5.10. Il fait apparaître une distribution en taille des nanoparticules correspondant à la distribution en double pente évoquée précédemment [39, 58]. Les deux coefficients de chacune des pentes correspondent aux observations dans la littérature. Le rayon critique entre les deux pentes est évalué aux alentours de 45 nm, ce qui rappelle plutôt le comportement de l'aluminium que du cuivre [39, 58].

Une observation importante est la différence notable avec les résultats d'AMORUSO *et al.* [64], qui sur le nickel observent une distribution en taille log-normale des nanoparticules avec des rayons relativement plus faibles. Il faut tout d'abord remarquer que nous n'avons pas accès aux rayons les plus petits, et qu'il est donc difficile d'évaluer le comportement de la distribution en taille des nanoparticules pour des rayons inférieurs à 10 nm. Sur le cuivre [58], il a cependant été observé une distribution en $r^{-\alpha}$ pour des rayons de l'ordre de quelques nm, ce qui suggère que les différences observées par rapport à AMORUSO *et al.* [64] ne sont pas forcément dues aux différences de méthode utilisée. En revanche, la fluence est ici au moins dix fois plus importante. Si les similarités observées dans le rayonnement de corps noir impliquent des mécanismes de formation proches, il ne faut pas oublier que plusieurs mécanismes peuvent exister pour la formation de nanoparticules [26], selon la quantité d'énergie reçue par la cible. Il est suggéré que les différences de

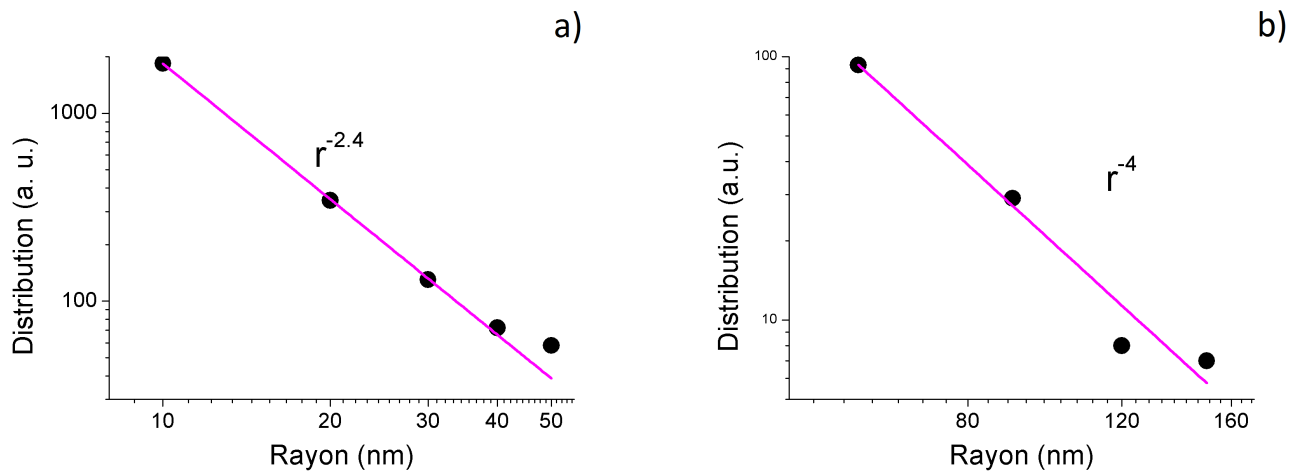


FIGURE 5.10 – Distribution en taille des dépôts de nanoparticules réalisés. a) Pour des rayons inférieurs à 50 nm, b) Pour des rayons supérieurs à 50 nm.

distribution en taille observées par rapport aux autres travaux proviennent d'un équilibre différent entre les différents processus de formation des nanoparticules lorsque la fluence laser change.

En tout état de cause, cette distribution en taille permet de simuler, via nos algorithmes MATLAB, une section efficace d'extinction moyenne pour le nuage de nanoparticules observé. Cette section efficace d'extinction, présentée sur la figure 5.11 correspond bien aux courbes théoriques présentées en 5.2.2 (page 109) pour des distributions en taille similaires. Elle est comparée à l'absorption mesurée expérimentalement déjà présentée sur la figure 5.8.

Il apparaît une corrélation entre les courbes théoriques et expérimentales. La décroissance de l'absorption avec la longueur d'onde est similaire pour les deux courbes. Il est donc mis en évidence une relation

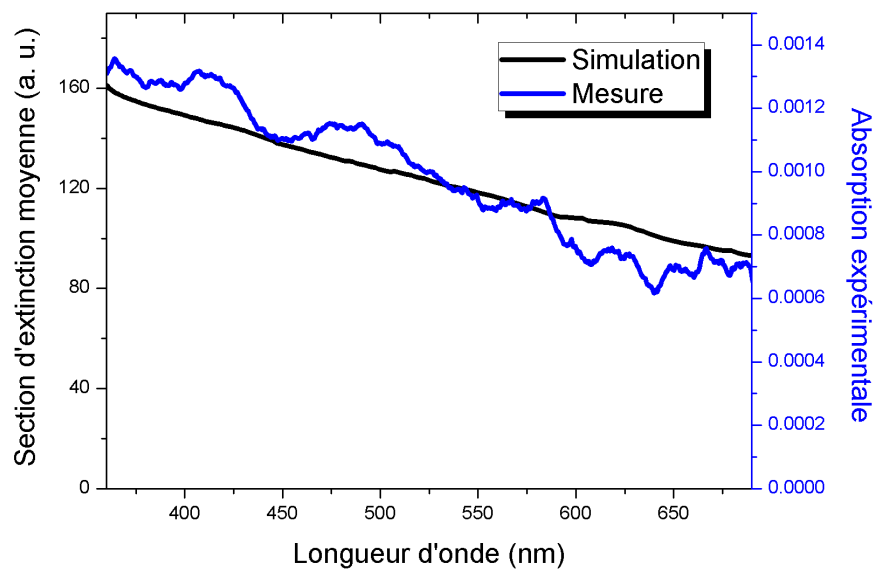


FIGURE 5.11 – Courbe d'absorption mesurée du panache d'ablation produit à 13 J/cm^2 et section efficace d'extinction moyenne calculée à partir de mesures *ex situ*.

entre les mesures *ex situ* et *in situ*. Cela valide la possibilité d'utiliser un dispositif spectroscopique d'extinction afin de caractériser les nanoparticules du panache d'ablation laser femtoseconde.

Les différences entre le résultat théorique basé sur les mesures *ex situ* et l'absorption mesurée *in situ* peut s'expliquer par les imprécisions de la mesure du spectre d'extinction optique évoquées en section 5.3.2. Des différences peuvent aussi provenir de la modification des propriétés optiques du nickel liquide lorsque celui-ci est porté à haute température.

En l'état, il s'avère difficile de mesurer précisément des variations de la distribution en taille des nanoparticules du panache d'ablation. Une amélioration de la sensibilité de la mesure du spectre d'extinction optique du panache devra permettre de résoudre ce problème.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs tâches ont été accomplies en vue de réaliser un dispositif de mesure *in situ* de la distribution en taille des nanoparticules du panache d'ablation laser femtoseconde. Dans un premier temps, une étude théorique, basée sur la théorie de Mie, a été mise en place afin d'estimer l'extinction optique par un nuage de nanoparticules ayant une distribution en taille polydispersée. Ce modèle a montré que l'extinction optique permettait de discriminer dans une certaine mesure différentes distributions en taille de nanoparticules. Afin de démontrer l'efficacité de la méthode, le cas d'une distribution produite par une impulsion femtoseconde classique a été étudié. Le calcul de l'extinction dans un tel panache a été réalisé en se basant sur des mesures *ex situ* de la distribution en taille des nanoparticules produites. La manipulation d'extinction a été réalisée, et montre un accord entre l'absorption mesurée *in situ* et l'extinction calculée à partir de données obtenues *post mortem*. La sensibilité globale de la manipulation reste cependant faible. Il est ainsi difficile de discriminer entre plusieurs distributions en taille des nanoparticules proches les unes des autres.

Le potentiel de cette manipulation reste très important. Il est démontré la possibilité de mesurer l'absorption des nanoparticules du panache d'ablation femtoseconde dans des conditions d'ultra-vide. Dans le contexte de la PLD sous ultra-vide, cela démontre la possibilité de remonter, même indirectement, à la distribution en taille des nanoparticules grâce à des mesures *in situ*.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue l'objectif à long terme de cette expérience : tester la faisabilité d'un dispositif d'optimisation des distributions en taille de nanoparticules générées par ablation laser femtoseconde. Un tel dispositif repose sur l'utilisation d'une boucle adaptative de mise en forme temporelle des impulsions laser. Dans ce cadre, il est nécessaire d'obtenir une méthode de mesure *in situ* fiable et précise permettant d'évaluer les avantages des différentes formes temporelles étudiées rapidement. Les données obtenues ici ne paraissent pas suffisantes en raison du bruit mesuré. Il y a peu de pistes simples pour améliorer la sensibilité de notre dispositif. La fluence utilisée étant maximale et la durée d'impulsion minimale, il est pertinent de supposer que le nombre de particules obtenues est déjà à son maximum. Les délais d'acquisition peuvent difficilement être plus optimisés, dans la mesure où ils assurent déjà une discrimination maximale de l'instant où les particules sont présentes dans le faisceau lumineux. L'augmentation du nombre de moyennages implique des manipulations très longues. Le résultat est incertain et peu utile dans le cadre d'une manipulation impliquant le test de plusieurs dizaines de formes temporelles pour une seule itération de l'algorithme génétique d'optimisation.

En conclusion, si cette méthode est prometteuse et fonctionnelle *a priori* pour la mesure *in situ* de distribution en taille de nanoparticules dans le cadre du dépôt par ablation laser pulsé, elle se révèle peu adaptée aux manipulations que nous souhaitons mettre en place. Seules des manipulations plus complexes et coûteuses à mettre en place devront permettre la mise en place de méthodes de mesure plus rapides et adaptées. Parmi ces solutions, il est possible de citer la spectroscopie de masse à temps de vol (TOF-MS). Outre les difficultés propres à ce mode de mesure, il se pose le problème de la reproduction des mêmes panaches d'ablation dans les conditions de TOF-MS et de PLD. Cela peut être résolu par la mise en place d'un TOF-MS sur l'enceinte de PLD, ou une reproduction minutieuse des paramètres essentiels de l'ablation (surface du spot, angle d'interaction, pression, etc.) entre deux manipulations distantes. En outre, cette manipulation sera limitée à des particules de très faibles rayons. Une autre solution repose sur des dispositifs optiques d'analyse des dépôts *in situ* (ellipsométrie...). Ceux-ci, outre leurs limites propres, impliquent toutefois de pouvoir réaliser plusieurs dépôts successifs sans ouvrir la chambre à vide.

Conclusion générale et perspectives

Les couches minces réalisées par ablation laser femtoseconde présentent des caractéristiques uniques à ce régime d'interaction. Des couches de matériaux variés peuvent être réalisées avec des propriétés nouvelles et intéressantes pour diverses applications industrielles ou scientifiques. Ainsi les couches de Diamond-Like Carbon produites par ce procédé possèdent des caractéristiques thermiques, mécaniques et électriques intéressantes. Il s'agit d'une technique prometteuse dans le domaine des nanotechnologies, les nanoparticules étant un produit naturel de l'ablation laser femtoseconde des métaux. Les particularités de ce procédé de dépôt proviennent des mécanismes élémentaires mis en jeu par l'interaction en régime femto et picoseconde. À ces échelles de temps, la durée d'impulsion devient proche ou inférieure à certaines durées caractéristiques propres au matériau irradié : couplage électron-phonon, expansion thermodynamique etc. En jouant sur la forme temporelle des impulsions laser, il devient possible d'optimiser ces mécanismes afin de contrôler les produits d'ablation. Un tel contrôle nécessite une visualisation rapide et directe de ces produits d'ablation, au cours même du dépôt de matière. Cela nécessite de s'intéresser aux propriétés optiques du panache d'ablation laser. L'émission optique du panache plasma peut ainsi renseigner sur la quantité et la vitesse de certaines des espèces éjectées. La spectroscopie d'extinction optique fournit des informations sur la distribution en taille des nanoparticules générées. Lors de ce travail de thèse, nous avons caractérisé le panache d'ablation et les dépôts élaborés par l'interaction laser-matière. Cela a permis d'étudier l'influence de la mise en forme temporelle des impulsions laser.

L'originalité du dispositif de spectroscopie optique d'émission utilisé ici vient de sa résolution spatiale. Cela rend possible l'étude à la fois de la composition et des propriétés cinétiques du panache d'ablation. Ce système a permis d'étudier l'influence de différentes formes temporelles sur la quantité et la vitesse des différents produits d'ablation. Différentes méthodes ont été utilisées pour obtenir essentiellement deux types d'impulsions : des impulsions doubles dont le délai entre les impulsions est variable et des impulsions longues de durée contrôlable. En revanche, la spectroscopie optique d'émission ne permet pas d'analyse de la distribution en taille des nanoparticules du panache d'ablation laser. C'est pourquoi a été développée une manipulation de mesure du spectre d'extinction optique du nuage de nanoparticules produit par l'ablation laser femtoseconde.

Dans un premier temps, la composition et la cinétique des panaches d'ablation laser de différents matériaux ont été étudiées. L'éjection de la matière se fait sous deux formes différentes. Dans la première microseconde après interaction, un ensemble d'espèces atomisées pouvant être ionisées est visible grâce à un ensemble de raies d'émission issues de désexcitations radiatives. Dans le cas du carbone, il est aussi observé à ces délais des molécules constituées de quelques atomes observables grâce à leur rayonnement vibrationnel. Dans le cas des métaux et à des temps plus importants, quelques dizaines à centaines de microsecondes après l'interaction, sont observées des nanoparticules grâce à leur rayonnement de corps noir.

Dans la partie atomisée du panache, les différentes espèces (molécules, neutres, ions) présentes s'organisent en plusieurs composantes de vitesse. Les espèces les plus ionisées ont l'énergie cinétique la plus forte et forment le front du panache d'ablation. Les différentes espèces s'échelonnent ensuite par ordre décroissant d'ionisation. Les espèces les plus lentes visibles sont alors les neutres dans le cas des métaux. Dans le cas du carbone, les molécules forment une seule et unique composante de vitesse inférieure aux neutres. Ces différentes composantes ont néanmoins des distributions en vitesse relativement larges qui se recouvrent partiellement. La répartition multimodale des espèces éjectées démontre l'absence de thermalisation du panache d'ablation. La mise en forme temporelle des impulsions laser peut induire d'importantes variations de la quantité de chacune de ces espèces, sans pour autant modifier leurs vitesses. Cela traduit une situation de désorption en faible flux : la fréquence des collisions au sein du panache d'ablation est trop faible pour que se mette en place une réelle dynamique gazeuse. La vitesse des espèces est ici liée essentiellement à leur énergie cinétique à la fin de l'irradiation laser.

Cette énergie est liée à la distribution en température générée par l'impulsion laser dans la cible d'ablation. La matière subit un chauffage isochore, et est éjectée avant qu'une homogénéisation de la température par conduction thermique puisse avoir lieu. Les zones proches de la surface vont recevoir plus d'énergie, et produiront donc des espèces plus ionisées et ayant plus d'énergie cinétique. L'énergie reçue décroît avec la profondeur dans le matériau, produisant des espèces moins ionisées, puis des neutres, puis des molécules dans le cas du carbone ou des nanoparticules dans le cas des métaux. La mise en forme temporelle permet de modifier la distribution en température générée dans les premières picosecondes après interaction. L'extension de la durée totale d'interaction permet à la fin de l'impulsion laser d'interagir avec la matière préexcitée, que ce soit en utilisant deux impulsions ou en étendant la durée d'une impulsion gaussienne. Il est alors possible de choisir de surchauffer la matière préexcitée plutôt que de pénétrer profondément le matériau. Selon la forme d'impulsion utilisée, il est également possible de moduler plus finement la distribution en température, en jouant sur les temps de détente de la matière optimaux à la réabsorption de l'énergie laser. Il est donc possible de moduler finement la cinétique globale du panache d'ablation en choisissant de peupler plus ou moins certaines composantes de vitesse.

Cela fait de la mise en forme temporelle des impulsions laser un processus prometteur pour le contrôle de la qualité des dépôts par laser pulsé femtoseconde lorsque celle-ci dépend de la cinétique des espèces du panache d'ablation. Dans le cas des Diamond-Like Carbon, toutefois, il n'a pas été possible de modifier le taux sp^3 des couches réalisées. La cinétique du panache d'ablation n'a donc pas pu être suffisamment modifiée. Les atomes de carbone neutres forment la plus grande part du panache et sont responsables de l'essentiel du processus de subplantation contrôlant le taux sp^3 . En revanche, la mise en forme temporelle des impulsions laser permet une nette amélioration de la qualité de surface des dépôts. La modification de la distribution en température induite dans le matériau permet en effet un contrôle sur les espèces lourdes éjectées dans le panache. Dans le cas du bore, il était possible de réduire la profondeur de matériau irradié atteignant des températures conduisant à la formation de nanoparticules. De même dans le cas du carbone, il apparaît possible de réduire les zones dans lesquelles des clusters importants et des escarbilles sont formés. L'étude du bore a permis de montrer que si la quantité de nanoparticules générées par l'interaction laser-matière pouvait être affectée par la mise en forme des impulsions laser, leur température n'était pas modifiée. Cela suggère que les mécanismes d'éjection de cette partie du panache sont peu affectés par la forme temporelle des impulsions laser. Mais cette étude ne permet pas d'accéder à la taille des nanoparticules éjectées, un paramètre essentiel à contrôler dans le cadre des applications du dépôt de nanoparticules par ablation laser.

C'est pourquoi, dans un second temps de l'étude, nous avons mis en place un système de diagnostic *in situ* de la distribution en taille des nanoparticules. Ce système repose sur l'analyse du spectre d'extinction optique des nanoparticules générées par ablation laser, une méthode idéalement adaptée aux conditions du dépôt par laser pulsé sous ultra-vide. L'efficacité de ce système reposait sur deux axes majeurs : la sensibilité théorique de cette méthode et sa mise en œuvre expérimentale. La sensibilité a été mise en évidence par le développement d'un modèle théorique basé sur la théorie de Mie, permettant de simuler la section efficace d'extinction optique d'un nuage de nanoparticules. Différentes distributions en taille de nanoparticules similaires à celles observées dans la littérature ont été modélisées. L'analyse montre que le spectre d'extinction du nuage de nanoparticules est sensible, sous certaines conditions, aux variations des différents paramètres régissant ces distributions en taille. La réalisation expérimentale de cette analyse a montré qu'il était possible d'acquérir l'extinction optique du nuage de nanoparticules. Un bon accord a été trouvé entre la mesure *in situ* et la section efficace d'extinction calculée à partir de la distribution en taille de dépôts de nanoparticules analysés *ex situ*. Ce dispositif expérimental pourra, entre autres, permettre la mise en place d'une boucle d'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser afin d'optimiser la distribution en taille des nanoparticules. La faible précision de la mesure de l'extinction optique n'a pas permis d'atteindre ce but dans le cadre de ce travail.

Plusieurs perspectives s'ouvrent désormais. Du point de vue de la réalisation de couches minces, deux effets potentiels de la mise en forme temporelle des impulsions laser semblent intéressants à exploiter. Le premier est l'amélioration de la qualité de surface des dépôts. Il a en effet été possible de réduire le nombre de débris et de nanostructures à la surface de couches de Diamond-Like Carbon sans modifier leur taux d'hybridation sp^3 . Il apparaît intéressant pour le futur de vérifier qu'au delà du taux sp^3 , les propriétés mécaniques, tribologiques et électriques de ces couches ne sont pas affectées par la mise en forme temporelle des impulsions laser. Auquel cas, il peut être envisagé l'utilisation de lasers picoseconde moins coûteux pour réaliser ces couches. De manière générale, il semble possible d'améliorer la qualité de surface de différents types de couches en réduisant la part des nanoparticules et débris divers dans la quantité totale de matière ablatée. Le contrôle de la cinétique du panache par mise en forme temporelle des impulsions laser est également un aspect prometteur de nos travaux. Ce contrôle s'est révélé trop réduit pour permettre la modification du taux d'hybridation sp^3 de couches de Diamond-Like Carbon. Il s'agit, à plus long terme, d'arriver à une sélection encore plus importante des espèces ayant une énergie cinétique optimale. Cela passe par le design de formes temporelles plus complexes et l'utilisation d'autres outils tels que la mise en forme spatiale des impulsions laser pour contrôler la distribution de température dans le matériau irradié. Néanmoins, le contrôle mis en évidence dans ce travail peut se révéler utile dans le cas où le dépôt de couches minces dépend de la cinétique du panache. Cela peut en particulier se révéler utile pour le contrôle de la structure cristalline de certains dépôts (oxydes, nitrures, etc.) ou la création de matériaux dopés. Le contrôle de la composition du panache d'ablation ouvre également des perspectives pour les applications de caractérisation par ablation laser, telle que la LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Il est en effet possible de réduire le taux d'ablation et l'émission des nanoparticules tout en maximisant l'émission due aux espèces atomisées, qui renseigne sur la composition du matériau ablaté. La mise en forme temporelle des impulsions laser permet donc dans le cadre de la LIBS une amélioration du ratio signal sur bruit, de la sensibilité et de la résolution spatiale.

Du point de vue de la génération de nanoparticules par ablation laser, le système mis en place permet une mesure *in situ* de la distribution en taille des nanoparticules du panache d'ablation. Ce système expérimental pourra maintenant être directement utilisé pour tester l'influence de différentes formes

temporelles sur la taille des nanoparticules. Dans le cadre d'un contrôle de la distribution en taille des nanoparticules par une boucle d'optimisation de la forme temporelle des impulsions laser, il s'agit dans un premier temps d'améliorer la sensibilité de la mesure d'extinction optique afin d'obtenir une mesure *in situ* plus performante. Cela peut reposer sur l'utilisation de systèmes de mesure plus rapides et sensibles, ainsi que de sources blanches plus stables. Afin de dépasser les problèmes liés à la faible densité de nanoparticules dans le panache d'ablation, une solution intéressante et originale serait l'étude *in situ* des dépôts réalisés par ablation laser. Cela permettrait une caractérisation optique plus complète avec des temps d'acquisition plus longs (spectrophotométrie, ellipsométrie etc.). Des modifications importantes de l'enceinte de dépôt seront néanmoins nécessaires, celle-ci devant permettre un changement sans remise à l'air du substrat de dépôt.

Table des figures

1.1	Diagramme de phase ternaire du système amorphe carbone-hydrogène issu de [17].	7
1.2	Distributions en taille des nanoparticules de nickel obtenues avec 3 lasers différents d'après [64].	9
1.3	Distributions en taille des nanoparticules de cuivre obtenues avec des fluences laser de (a) 0.8 J/cm ² , (b) 2.0 J/cm ² et (c) 4.0 J/cm ² (durée d'impulsion 100 fs, longueur d'onde 800 nm). D'après [58].	10
1.4	Température calculée maximale atteinte par les électrons (à gauche) et les phonons (à droite) lors de l'irradiation de l'or par deux impulsions de 100 fs chacune séparée par des délais variables. D'après [80].	14
1.5	Diagramme de phase température-densité représentant différents chemins thermodynamiques (flèches colorées). L : liquide, G : gaz, trait plein : binodale, tiret : spinodale. D'après [24]. . .	15
1.6	Diagramme de phase température-densité représentant différents chemins thermodynamiques en fonction de leur profondeur dans le matériau. σ_{ss} représente une distance élémentaire pour la simulation de dynamique moléculaire employée. Les lignes noires représentent les limites des différents domaines biphasés et monophasés. D'après [93].	17
1.7	Diagramme de phase température-densité issu de [39] représentant différents chemins thermodynamiques en fonction de leur profondeur dans l'aluminium pour deux impulsions différentes : SP (Impulsion Simple) et OP (Impulsion Optimisé). Les répartitions temporelles de l'énergie laser sont issues de [42].	18
1.8	Schéma issu de [26] de l'état de la matière ablatée au début de l'expansion du panache.	20
1.9	Profils de densité issue de [35] à 3 instants différents après irradiation d'une cible d'aluminium soumise à : - SP une impulsion de 180 fs - LP une impulsion de 10 ps.	21
1.10	Abondance des nanoparticules générées par différentes formes d'impulsion laser. SP : impulsion de 180 fs, DP : deux impulsions femtoseconde séparées de 10 ps, LP : Impulsion de 10 ps, OP : Impulsion optimisée par algorithme génétique pour favoriser l'émission ionique du plasma. D'après [39].	22
1.11	Photographie du plasma généré lors de l'irradiation d'une cible de Nickel par une impulsion laser de durée 150 fs entre 300 et 400 ns après interaction. La cible est symbolisée par un trait blanc.	23
1.12	Spectre d'émission du panache d'ablation femtoseconde de l'or pour différents délais à une fluence $F=0.6$ J/cm ² issu de [12].	25

1.13 Émission lumineuse totale du plasma (symboles pleins) et des nanoparticules (symboles vides) pour différents délais entre des impulsions doubles à une fluence de 2 J/cm^2 dans le cadre de l'ablation laser femtoseconde (a) du cuivre (b) de l'or. Figure issue de [38].	26
1.14 Spectre d'absorption obtenu expérimentalement 1 ms après impact laser (en gras) et sections d'extinction calculées sur la base de la théorie de Mie pour des particules sphériques de différents rayons pour une température de (b) 760°C et (c) 1000°C . Figure issue de [133].	31
2.1 Schéma de principe des systèmes d'amplification femtoseconde utilisés.	34
2.2 Dispositif de génération de doubles impulsions de délai variable.	36
2.3 Dispositif élémentaire pour la mise en forme temporelle des impulsions laser par transformée de Fourier (issu de [34]).	38
2.4 Dispositif de corrélation mis en place sur le laser CONCERTO.	40
2.5 Schéma du fonctionnement d'un dispositif GRENOUILLE issu du site du constructeur.	41
2.6 Dispositif de dépôt de couches minces par PLD.	42
2.7 Distribution radiale de la fluence laser.	43
2.8 Régression linéaire effectuée sur des surfaces de cratères d'ablation obtenues : (I) Au plan focal (II) En rapprochant la lentille de 2.5 mm. La cible est constituée de silicium et chaque cratère est obtenu en tirant 300 fois.	45
2.9 Dispositif d'analyse spectrale de l'émission optique du panache d'ablation laser résolu spatialement.	45
2.10 Dispositif de mesure du spectre d'extinction du nuage de nanoparticules.	48
2.11 Spectre de la source EQ99 utilisée dans ce travail de thèse, issu du site du constructeur.	48
2.12 Comparaison de différents spectres typiques de matériaux carbonés. D'après [17].	50
3.1 Spectre de l'émission du panache d'ablation de l'aluminium produit par une impulsion laser de 150 fs de durée à une fluence de 5.5 J/cm^2 . Acquisition effectuée entre 300 et 350 ns après irradiation.	55
3.2 Zoom sur le spectre d'émission de la ligne Al II à 357.7 nm au sein du panache d'ablation pour une fluence de 2.4 J/cm^2 et trois formes temporelles différentes; SP : impulsion classique de 150 fs, DP10 : deux impulsions de même énergie séparées par 10 ps et LP10 : impulsion de durée 10 ps.	56
3.3 Variation d'intensité de plusieurs raies d'émission lors de l'utilisation de a) Doubles impulsions b) Longues impulsions pour une fluence laser de 9 J/cm^2	56
3.4 Variation d'intensité de plusieurs raies d'émission lors de l'utilisation de a) Doubles impulsions b) Longues impulsions pour une fluence de 2.5 J/cm^2	57
3.5 Distributions spatiales de l'émission optique provenant des neutres et des ions du panache d'ablation enregistrée entre 500 et 550 ns après interaction laser, pour des fluences de a) 2.5 J/cm^2 et b) 9 J/cm^2	58

3.6	Simulation du profil en température d'une cible d'aluminium soumise à une irradiation par des doubles impulsions de délais (a) 0 ps (SP) (b) 1.5 ps (c) 9 ps (d) 14 ps indiqués sur chaque sous figure (Δt).	59
3.7	Spectre de l'émission atomique du plasma d'ablation du bore généré par laser femtoseconde pour une fluence de 5.5 J/cm ²	62
3.8	Intensité relative des raies engendrées par trois formes temporelles différentes du faisceau laser. La valeur est à chaque fois rapportée à l'émission engendrée par l'impulsion femtoseconde classique SP.	63
3.9	Spectres du rayonnement de corps noir de nanoparticules de bore produites par ablation laser lors de l'utilisation de différentes formes temporelles à la fluence de 5 J/cm ²	64
3.10	Régressions linéaires basées sur la loi de Planck pour l'estimation de la température des nanoparticules de bore à partir des spectres d'émission présentés en figure 3.9.	65
4.1	Simulations numériques de l'ablation du graphite par une impulsion de durée 20 fs et une fluence de 1) 0.35 J/cm ² 2) 0.21 J/cm ² . Les temps indiqués sont calculés à partir du pic d'intensité laser. D'après [148].	70
4.2	Spectre du panache d'ablation du graphite enregistré entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser à une fluence de 2.4 J/cm ²	71
4.3	Spectre résolu en espace du panache d'ablation du graphite enregistré entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser à une fluence de 2.4 J/cm ² . L'intensité lumineuse va du rouge vers le bleu.	72
4.4	Évolution des différentes émissions du panache d'ablation du graphite généré par un laser de durée d'impulsion 70 fs en fonction de la fluence laser employée a) Émission $\lambda 4050$ Comet-Head Group b) Bandes de Swan c) C I d) C II (l'intensité des deux raies les plus faibles a été multipliée par 5). L'émission a été acquise entre 100 et 700 ns après interaction laser pour 10000 tirs laser.	74
4.5	Spectres résolus spatialement de l'émission du panache d'ablation du graphite enregistrés a) b) c) entre 200 et 300 ns après l'impact laser d) entre 150 et 200 ns après l'impact laser pour différentes fluences a) 1.0 J/cm ² b) 1.3 J/cm ² c) 2.4 J/cm ² d) 4 J/cm ² . La cible se trouve en haut des spectres.	75
4.6	Spectre résolu en espace du panache d'ablation du graphite enregistré entre 40 et 60 ns après interaction laser pour 2000 tirs laser à une fluence de 4 J/cm ² . La durée d'impulsion du laser est de 10 ps.	76
4.7	Spectres d'émission du panache d'ablation du graphite générés par différentes formes temporelles du laser : SP : impulsion standard de durée 70 fs, DP01 : deux impulsions séparées d'un délai de 1 ps, DP24 : deux impulsions séparées d'un délai de 24 ps.	77
4.8	Évolution du signal issu de différentes lignes et bandes d'émission du panache d'ablation ainsi que du taux d'ablation lors de l'utilisation de a) doubles impulsions ou b) longues impulsions, pour une fluence laser de 4 J/cm ²	79

4.9	Évolution des différentes composantes du panache les unes par rapport aux autres selon la forme temporelle utilisée en fonction de la quantité de matière ablatée pour une fluence de 4 J/cm ² . a) Intensité des bandes de Swan b) Rapport entre l'émission C I et les bandes de Swan c) Rapport entre l'émission C II et l'émission C I d) Rapport entre l'émission C III et l'émission CII.	80
4.10	Évolution du signal issu de différentes lignes et bandes d'émission du panache d'ablation ainsi que du taux d'ablation lors de l'utilisation de a) doubles impulsions ou b) longues impulsions, pour une fluence laser de 2.4 J/cm ²	81
4.11	Évolution des différentes composantes du panache les unes par rapport aux autres selon la forme temporelle utilisée en fonction de la quantité de matière ablatée pour une fluence de 2.4 J/cm ² . a) Intensité de la bande Comet-Head b) Intensité des bandes de Swan c) Rapport entre l'émission C I et les bandes de Swan d) Rapport entre l'émission C II et l'émission C I.	82
4.12	Distributions en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 4 J/cm ² . Le signal de chaque composante est normalisé pour son maximum. Trait plein : interpolation du signal issu des 15 fibres optiques. Trait pointillé : fit maxwellien du signal.	84
4.13	Distributions en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 2.4 J/cm ² . Le signal de chaque composante est normalisé pour son maximum. Trait plein : interpolation du signal issu des 15 fibres optiques. Trait pointillé : fit maxwellien du signal.	85
4.14	Distribution en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 4 J/cm ² . Pour chaque fluence, le signal est normalisé par rapport au maximum observé pour chaque espèce avec différentes formes temporelles. DPx signifie impulsion double de délai x ps, LPy impulsion longue de durée y fs.	87
4.15	Distribution en vitesse des espèces dans le panache pour une fluence de 2.4 J/cm ² . Pour chaque fluence, le signal est normalisé par rapport au maximum observé pour chaque espèce avec différentes formes temporelles. DPx signifie impulsion double de délai x ps, LPy impulsion longue de durée y fs.	88
4.16	Distribution schématique qualitative de la distribution en température dans une cible de graphite irradiée par trois impulsions avec trois formes temporelles différentes. Les différentes températures représentent les seuils minimaux de génération de l'espèce en indice.	90
4.17	Représentation schématique de l'évolution du plasma optiquement épais après irradiation de la cible par deux fluences laser différentes.	93
4.18	Spectres Raman des dépôts de DLC réalisés avec différentes formes temporelles des impulsions laser et différentes fluences (SP : Impulsion femtoseconde Simple, DP : Impulsion Double, LP : Impulsion Longue, les chiffres indiquent les délais ou durées d'impulsion en ps. Longueur d'onde d'excitation a) 325 nm b) 442 nm c) 488 nm d) 633 nm.	96
4.19	Exemple d'ajustement des pics D et G pour 4 longueurs d'onde d'excitation pour un dépôt réalisé à 4 J/cm ² et des impulsions SP. Les spectres sont décalés en hauteur proportionnellement à leur longueur d'onde afin de faire apparaître nettement la dispersion du pic G.	97
4.20	Corrélation entre la dispersion du pic G et le taux sp ³ . Figure originale issue de [145] incluant les travaux de SIKORA <i>et al.</i> [28].	98

4.21	Images SEM de la surface des dépôts de Diamond-Like Carbon pour plusieurs fluences et formes temporelles du laser pour une surface examinée de $20 \times 20 \mu\text{m}$. SP : impulsion classique. DPx : Double impulsion de délai x ps. LPx : Longue impulsion de durée x ps.	99
4.22	Images SEM de la surface des dépôts de Diamond-Like Carbon pour plusieurs fluences et formes temporelles du laser pour une surface examinée de $5 \times 5 \mu\text{m}$. SP : impulsion classique. DPx : Double impulsion de délai x ps. LPx : Longue impulsion de durée x ps.	99
4.23	Taux sp^3 de films de Diamond-Like Carbon en fonction de l'énergie des ions lors de dépôts physique. Les points proviennent de données expérimentales, la ligne pleine provient du modèle de subplantation. Figure issue de [17].	101
5.1	Schéma représentant l'extinction de la lumière par un ensemble de particules.	107
5.2	Efficacité d'extinction de nanoparticules de nickel de différents rayons r.	110
5.3	a) Exemple de distributions log-normales de tailles des nanoparticules présentant des rayons moyens de 30, 50 et 70 nm et b) sections efficaces d'extinction moyennes normalisées correspondantes.	111
5.4	a) Exemple de distributions en taille à deux pentes de nanoparticules pour différentes pentes et rayons seuils et b) sections efficaces d'extinction moyennes normalisées correspondantes.	111
5.5	spectre du panache d'ablation du nickel réalisé à 13 J/cm^2 a) entre 300 et 400 ns après irradiation laser avec une résolution spatiale (cible en bas de l'image) b) entre 25 et $35 \mu\text{s}$ après irradiation laser et intégration spatiale du signal.	113
5.6	Spectre de la source blanche enregistré dans les conditions de l'expérience d'extinction.	114
5.7	Spectre de transmission du panache d'ablation du nickel produit à 13 J/cm^2	115
5.8	Spectre d'absorption du panache d'ablation du nickel produit à 13 J/cm^2 comparé avec les spectres théoriques issus des figures 5.3 et 5.4 calculés à partir de distributions en taille log-normales et double-pente.	116
5.9	Images SEM des dépôts de nanoparticules de nickel sur silicium à deux échelles différentes pour 8000 tirs laser à 13 J/cm^2	117
5.10	Distribution en taille des dépôts de nanoparticules réalisés. a) Pour des rayons inférieurs à 50 nm, b) Pour des rayons supérieurs à 50 nm.	118
5.11	Courbe d'absorption mesurée du panache d'ablation produit à 13 J/cm^2 et section efficace d'extinction moyenne calculée à partir de mesures <i>ex situ</i>	118

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques des lasers employés.	34
3.1	Température des nanoparticules de bore obtenues avec trois différentes formes temporelles des impulsions laser calculées à partir de la loi de Planck.	64
4.1	Principales émissions observées dans le panache et dont l'étude est ici développée.	73
4.2	Vitesse moyenne et énergie des différentes composantes du panache d'ablation.	86
4.3	Épaisseur des dépôts de DLC réalisée avec différentes formes temporelles et fluences laser. Vitesses des dépôts correspondantes.	95
4.4	Caractéristiques des bandes Raman pour le dépôt effectué en SP à 4 J/cm ²	97

Bibliographie

- [1] J. Perrière, E. Millon, and E. Fogarassy, editors. *Recent Advances in Laser Processing of Materials*. Elsevier, 2006. 1, 6
- [2] C. Fotakis, D. Anglos, S. Couris, S. Georgiou, V. Zafirooulos, and I. Zergioti. Laser technology in art conservation. *AIP Conference Proceedings*, 388(1) :183, January 1997. ISSN 0094243X. doi : doi:10.1063/1.52181. URL http://proceedings.aip.org/resource/2/apcpcs/388/1/183_1?isAuthorized=no. 1
- [3] D.B. Chrisey and G.K. Hubler. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. Wiley-Interscience, 1994. 1, 6
- [4] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, Y. Jeon, M. Croft, E. W. Chase, C. C. Chang, J. B. Wachtman, R. W. Odom, F. Radicati di Brozolo, and C. A. Magee. Nature of the pulsed laser process for the deposition of high tc superconducting thin films. *Applied Physics Letters*, 53(15) :1431–1433, October 1988. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.100458. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v53/i15/p1431_s1. 1, 28
- [5] Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi, and Israel Schechter. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Cambridge University Press, September 2006. ISBN 9781139458313. 1
- [6] R. L Fork, B. I Greene, and C. V Shank. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Applied Physics Letters*, 38(9) :671, May 1981. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.92500. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v38/i9/p671_s1?isAuthorized=no. 1
- [7] Donna Strickland and Gerard Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications*, 55(6) :447–449, October 1985. ISSN 0030-4018. doi : 10.1016/0030-4018(85)90151-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401885901518>. 1, 35
- [8] R. Le Harzic, N. Huot, E. Audouard, C. Jonin, P. Laporte, S. Valette, A. Fraczkiewicz, and R. Fortunier. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(21) :3886–3888, 2002. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.1481195. 1
- [9] R Teghil, L D'Alessio, A Santagata, M Zaccagnino, D Ferro, and D.J Sordelet. Picosecond and femtosecond pulsed laser ablation and deposition of quasicrystals. *Applied Surface Science*, 210(3–4) :307–317, 2003. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(03)00082-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203000825>. 1, 6, 9, 11, 25, 26, 27, 28

- [10] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J. C Loulergue, and J. Etchepare. Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 91(2) :690–696, January 2002. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.1426250. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v91/i2/p690_s1. 1, 6
- [11] Z. Zhang, P. A Vanrompay, J. A Nees, R. Clarke, X. Pan, and P. P Pronko. Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas. *Applied surface science*, 154-55 :165–171, 1999. ISSN 0169-4332. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1340022>. 1, 6
- [12] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang. Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum. *Physical Review B*, 71(3) : 033406, January 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.71.033406. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.033406>. 1, 9, 24, 25, 30, 61, 64, 66, 88, 105, 110, 117, 125
- [13] F. Qian, V. Craciun, R. K. Singh, S. D. Dutta, and P. P. Pronko. High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films. *Journal of applied physics*, 86(4) :2281(10), 1999. 1, 7, 8, 98
- [14] P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry, and W. McLean. Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(7) :S347–S353, 1999. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s003390051415. URL <http://www.springerlink.com/content/2wvmp4eg2vd1wuh6/abstract/>. 8, 95
- [15] F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, and P. Laporte. Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological application. *Surface and Coating Technology*, 163-164 :306–312, 2003. 1, 3, 7, 8, 95, 103
- [16] Alfred Grill. Diamond-like carbon : state of the art. *Diamond and Related Materials*, 8(2–5) : 428–434, March 1999. ISSN 0925-9635. doi : 10.1016/S0925-9635(98)00262-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963598002623>. 1
- [17] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Material Science and Engineering*, 37 :129–281, 2002. 2, 7, 49, 50, 69, 82, 86, 100, 101, 125, 126, 129
- [18] Anne-Sophie Loir. *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*. Thèse doctorat, Université Jean Monnet, Saint-Étienne, France, 2004. 2, 3
- [19] A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, J.L. Subtil, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond, and P. Laporte. Mechanical and tribological characterization of tetrahedral diamond-like carbon deposited by femtosecond pulsed laser deposition on pre-treated orthopaedic biomaterials. *Applied Surface Science*, 247 : 225–231, 2005. 2, 7, 8, 24, 103
- [20] Aurélien Sikora. *Incorporation de bore dans des films minces de « diamond-like carbon » : élaboration par ablation laser pulsé et caractérisations*. PhD thesis, Saint-Etienne, January 2009. URL <http://www.theses.fr/2009STET4018>. 2, 49, 53, 66

- [21] A. Sikora, O. Bourgeois, J. C. Sanchez-Lopez, J.-N. Rouzaud, T.C. Rojas, A.-S. Loir, J.-L. Garden, F. Garrelie, and C. Donnet. Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation. *Thin solid films*, 518 :1470–1474, 2009. 2, 3, 7, 8, 53, 61, 66
- [22] J.-B Sirven, B Bousquet, L Canioni, and L Sarger. Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 59(7) :1033–1039, 2004. ISSN 0584-8547. doi : 10.1016/j.sab.2004.05.009. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854704001375>. 2
- [23] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Soviet Physics JETP*, 32(2) :375–377, 1974. 2, 12, 13
- [24] Patrick Lorazo, Laurent J. Lewis, and Michel Meunier. Short-pulse laser ablation of solids : from phase explosion to fragmentation. *Physical Review Letters*, 22(91) :225502(4), 2003. 2, 14, 15, 16, 17, 125
- [25] Delphine Bouilly, Danny Perez, and Laurent J. Lewis. Damage in materials following ablation by ultrashort laser pulses : A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, 76(18) :184119, November 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.184119. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.184119>. 2, 11, 15, 19, 101
- [26] E. Lescoute, L. Hallo, D. Hébert, B. Chimier, B. Etchessahar, V. T. Tikhonchuk, J.-M. Chevalier, and P. Combis. Experimental observations and modeling of nanoparticle formation in laser-produced expanding plasma. *Physics of plasmas*, 15(6) :063507(11), 2008. 2, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 30, 65, 89, 117, 125
- [27] S. Laville, F. Vidal, T. W. Johnston, M. Chaker, B. Le Drogoff, O. Barthélemy, J. Margot, and M. Sababi. Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences. *Physics of Plasmas*, 11(5) :2182–2190, April 2004. ISSN 1070664X. doi : doi:10.1063/1.1691454. URL http://pop.aip.org/resource/1/phpaen/v11/i5/p2182_s1. 2, 24, 103
- [28] A. Sikora, F. Garrelie, C. Donnet, A. S. Loir, J. Fontaine, J. C. Sanchez-Lopez, and T. C. Rojas. Structure of diamondlike carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation. *Journal of Applied Physics*, 108(11) :113516–113516–9, December 2010. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.3510483. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v108/i11/p113516_s1. 2, 3, 96, 97, 98, 128
- [29] H. Varel, M. Wähmer, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, and E.E.B. Campbell. Femtosecond laser ablation of sapphire : time-of-flight analysis of ablation plume. *Applied Surface Science*, 127–129(0) :128–133, 1998. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(97)00622-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297006223>. 2, 13, 24, 27, 28
- [30] S Amoruso, R Bruzzese, N Spinelli, and R Velotta. Characterization of laser-ablation plasmas. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 32(14) :R131–R172, July 1999. ISSN 0953-4075, 1361-6455. doi : 10.1088/0953-4075/32/14/201. URL <http://iopscience.iop.org/0953-4075/32/14/201>. 2, 22, 27, 94

- [31] L.V. Zhigilei. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 76(3) :339–350, 2003. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-002-1818-5. URL <http://www.springerlink.com/content/td4cq9913tuq74tb/abstract/>. 2, 15, 19
- [32] Danny Perez and Laurent J. Lewis. Ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review Letters*, 89(25) :255504, 2002. doi : 10.1103/PhysRevLett.89.255504. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.255504>. 12, 15, 16, 17, 19, 89
- [33] J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, and E. Audouard. Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation. *Physical Review B*, 71(16) :165406, 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.71.165406. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.165406>. 2, 3, 15, 19, 58
- [34] A. M Weiner. Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, 71(5) :1929–1960, May 2000. ISSN 00346748. doi : doi:10.1063/1.1150614. URL http://rsi.aip.org/resource/1/rsinak/v71/i5/p1929_s1. 2, 27, 37, 38, 126
- [35] J.P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard, and R. Stoian. Optimized energy coupling at ultrafast laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes : consequences for material removal from al samples. *Physical Review B*, 74(22) :224106(16), 2006. 2, 3, 16, 18, 20, 21, 66, 91, 125
- [36] J P Colombier, P Combis, E Audouard, and R Stoian. Guiding heat in laser ablation of metals on ultrafast timescales : an adaptive modeling approach on aluminum. *New Journal of Physics*, 14(1) :013039, January 2012. ISSN 1367-2630. doi : 10.1088/1367-2630/14/1/013039. URL <http://iopscience.iop.org/1367-2630/14/1/013039>. 2, 3, 18, 89, 91
- [37] Salvatore Amoruso, Riccardo Bruzzese, and Xuan Wang. Plume composition control in double pulse ultrafast laser ablation of metals. *Applied Physics Letters*, 95(25) :251501–251501–3, December 2009. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.3276690. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v95/i25/p251501_s1. 2, 11, 18, 25, 26, 28, 36, 65, 81, 89
- [38] Sylvie Noel and Jorg Hermann. Reducing nanoparticles in metal ablation plumes produced by two delayed short laser pulses. *Applied Physics Letters*, 94(5) :053120 –053120–3, February 2009. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.3079404. 2, 11, 25, 26, 36, 89, 126
- [39] M. Guillermin, J. P. Colombier, S. Valette, E. Audouard, F. Garrelie, and R. Stoian. Optical emission and nanoparticle generation in al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback. *Physical Review B*, 82(3) :035430, 2010. doi : 10.1103/PhysRevB.82.035430. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.035430>. 2, 3, 10, 11, 18, 20, 21, 22, 25, 26, 27, 54, 61, 65, 66, 81, 89, 91, 105, 110, 111, 112, 117, 125
- [40] M Guillermin, A Klini, J P Colombier, F Garrelie, D Gray, C Liebig, E Audouard, C Fotakis, and R Stoian. Tuning spectral properties of ultrafast laser ablation plasmas from brass using adaptive temporal pulse shaping. *Optics Express*, 18(11) :11159–11172, May 2010. ISSN 1094-4087. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20588975>. PMID : 20588975. 2, 3, 11, 18, 24, 25, 60, 78, 103

-
- [41] J.P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, and E. Audouard. High shock release of ultrafast laser irradiated metals : scenario for material ejection. *Physical Review B*, 75(10) :104105(11), 2007. 3, 17, 19, 92, 101
 - [42] M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie, R. Stoian, A.-S. Loir, and E. Audouard. Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission. *Applied Surface Science*, 255(10) :5163–5166, March 2009. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2008.07.207. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208017911>. 3, 11, 18, 26, 27, 53, 54, 61, 91, 125
 - [43] Matthieu Guillermin. *Étude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés*. PhD thesis, Université Jean Monnet de Saint-Étienne, 2009. 3, 11, 46, 54
 - [44] A.-S. Loir, F. Garrelie, J.L. Subtil, F. Goutaland, M. Belin, R. Le Harzic, C. Donnet, Y. Ouerdane, F. Rogemond, and P. Laporte. Study of plasma expansion induced by femtosecond pulsed laser ablation and deposition of diamond-like carbon films. *Applied Surface Science*, 208-209 :553–560, 2003. 3, 7, 24, 28, 86
 - [45] A. Sikora, P. Paolino, H. Ftouni, C. Guerret-Piécourt, J.-L. Garden, A.-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, and O. Bourgeois. Depth-dependence of electrical conductivity of diamondlike carbon films. *Applied Physics Letters*, 96(16) :162111, 2010. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.3407671. URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v96/i16/p162111/s1&Agg=doi>. 3, 7, 100
 - [46] C. Ristoscu, C. Ghica, E.L. Papadopolou, G. Socol, D. Gray, B. Mironov, I.N. Mihailescu, and C. Fotakis. Modification of AlN thin films morphology and structure by temporally shaping of fs laser pulses used for deposition. *Thin Solid Films*, 519(19) :6381–6387, 2011. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/j.tsf.2011.04.065. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011008819>. 6, 9, 11
 - [47] S.S. Roy, P. Papakonstantinou, R. McCann, J. McLaughlin, A. Klini, and N. Papadogiannis. Bonding configurations in amorphous carbon and nitrogenated carbon films synthesised by femtosecond laser deposition. *Applied Physics A*, 79 :1009–1014, 2004. 7, 8
 - [48] Gareth M Fuge, Michael N. R Ashfold, and Simon J Henley. Studies of the plume emission during the femtosecond and nanosecond ablation of graphite in nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 99 (1) :014309–014309–12, January 2006. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.2158500. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v99/i1/p014309_s1. 7, 27, 28
 - [49] M. Okoshi, S. Higuchi, and M. Hanabusa. Deposition of diamond-like carbon films by femtosecond laser ablation using frozen acetone targets. *Applied Surface Science*, 154-155 :376–381, 2000. 7
 - [50] T ; Katsuno, C. Godet, J. C. Orlianges, A.-S. Loir, F. Garrelie, and A. Catherinot. Optical properties of high-density amorphous carbon films grown by nanosecond and femtosecond pulsed laser ablation. *Applied Physics A*, 81 :3, 2005. 7, 86, 100
 - [51] Nikolett Jegenyes, Zsolt Toth, Bela Hopp, Jozsef Klebnczki, Zsolt Bor, and Costas Fotakis. Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon films : The effect of double laser pulses. *Applied Surface Science*, 252(13) :4667–4671, April 2006. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2005.07.085. URL <http://www.sciencedirect.com.gate6.inist.fr/science/article/pii/S0169433205013589>. 8, 36, 69

- [52] Vladimir I Merkulov, Douglas H Lowndes, G. E. Jellison, A. A. Puzos, and D. B. Geohegan. Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy. *Applied Physics Letters*, 73(18) :2591–2593, November 1998. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.122515. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v73/i18/p2591_s1. 7, 8, 24, 69
- [53] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered amorphous carbon. *Physical Review B*, 61 :14095–14107, 2000. 8, 50, 95, 96
- [54] W. Inoue, M. Okoshi, and N. Inoue. Fabrication of diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation of frozen acetone. *Applied Physics A*, 79 :1457–1460, 2004. 8
- [55] F. Claeysens, M. N. R. Ashfold, E. Sofoulakis, C. G. Ristoscu, D. Anglos, and C. Fotakis. Plume emissions accompanying 248 nm laser ablation of graphite in vacuum : Effects of pulse duration RID e-4781-2011 RID b-8628-2011 RID g-8751-2011. *Journal of Applied Physics*, 91(9) :6162–6172, May 2002. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.1467955. WOS :000175069000097. 8, 24, 26, 27, 28, 69, 88, 101
- [56] Masayuki Okoshi, Satoshi Higuchi, and Mitsugu Hanabusa. Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films. *Journal of Applied Physics*, 86(3) :1768–1770, August 1999. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.370962. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v86/i3/p1768_s1?isAuthorized=no. 8
- [57] A. V. Rode, B. Luther-Davies, and E. G. Gamaly. Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. part II : Experiments on laser deposition of amorphous carbon films. *Journal of applied physics*, 85(8) : 4222(9), 1999. 8
- [58] Sylvie Noël, Jörg Hermann, and Tatiana Itina. Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals. *Applied Surface Science*, 253(15) :6310–6315, May 2007. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2007.01.081. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207001468>. 9, 10, 20, 21, 24, 25, 28, 29, 105, 111, 117, 125
- [59] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov. Femtosecond laser ablation of nickel in vacuum. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(2) :331–340, 2007. 9, 17, 24, 25, 28, 29, 61, 106, 109, 113
- [60] T. Donnelly, J. G. Lunney, S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, and X. Ni. Dynamics of the plumes produced by ultrafast laser ablation of metals. *Journal of Applied Physics*, 108(4) :043309–043309–13, August 2010. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.3475149. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v108/i4/p043309_s1. 15, 23, 25
- [61] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses. *Physical Review B*, 69(14) :144119, 2004. doi : 10.1103/PhysRevB.69.144119. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.144119>. 9, 16, 17
- [62] G. Ausanio, S. Amoruso, A.C. Barone, R. Bruzzese, V. Iannotti, L. Lanotte, and M. Vitiello. Production of nanoparticles of different materials by means of ultrashort laser pulses. *Applied Surface Science*,

- 252(13) :4678–4684, April 2006. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2005.07.089. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205013747>. 9
- [63] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausiano, V. Iannotti, and L. Lannotte. Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum. *Applied Physics Letters*, 84(22) :4502–4504, 2004. 24, 25, 28
- [64] S Amoruso, G Ausanio, A C Barone, R Bruzzese, L Gragnaniello, M Vitiello, and X Wang. Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum : a comparison between the picosecond and femtosecond regimes. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 38(20) :L329–L338, October 2005. ISSN 0953-4075, 1361-6455. doi : 10.1088/0953-4075/38/20/L01. URL <http://iopscience.iop.org/0953-4075/38/20/L01>. 9, 17, 24, 25, 26, 105, 110, 117, 125
- [65] U. Chakravarty, P. A. Naik, C. Mukherjee, S. R. Kumbhare, and P. D. Gupta. Formation of metal nanoparticles of various sizes in plasma plumes produced by ti :sapphire laser pulses. 108(5) :053107, 2010. ISSN 00218979. doi : DOI:10.1063/1.3475512. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3475512>. 9, 10
- [66] Jianjun Yang, Youbo Zhao, Nan Zhang, Yanmei Liang, and Mingwei Wang. Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses. *Physical Review B*, 76(16) :165430, October 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.165430. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.165430>. 11, 19, 81
- [67] Boris Le Drogoff, François Vidal, Stéphane Laville, Mohamed Chaker, Tudor Johnston, Olivier Barthélemy, Joëlle Margot, and Mohamad Sabsabi. Laser-ablated volume and depth as a function of pulse duration in aluminum targets. *Applied Optics*, 44 :278–281, January 2005. URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2005ApOpt..44..278L>. 11, 81
- [68] Yudi Rosandi and Herbert M. Urbassek. Ultrashort-pulse laser irradiation of metal films : the effect of a double-peak laser pulse. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 101(3) :509–515, November 2010. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-010-5888-5. WOS :000283297400010. 11, 14, 19
- [69] J. P. Callan, A. M.-T. Kim, C. A. D. Roeser, and E. Mazur. Universal dynamics during and after ultrafast laser-induced semiconductor-to-metal transitions. *Physical Review B*, 64(7) :073201, 2001. doi : 10.1103/PhysRevB.64.073201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.073201>. 12
- [70] Jean-Philippe Colombier, Patrick Combis, Eric Audouard, and Razvan Stoian. Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals : Effects of electron-electron contribution to collisional absorption. *arXiv :0803.4455*, March 2008. doi : 10.1103/PhysRevE.77.036409. URL <http://arxiv.org/abs/0803.4455>. *Physical Review E : Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 77 (2008) 036409. 12, 15, 58
- [71] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Physical Review B*, 61(17) :11437–11450, 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.61.11437. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.61.11437>. 12

- [72] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell. Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al_2O_3 . *Physical Review B*, 62(19) :13167–13173, November 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.13167. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.13167>. 12, 13, 24, 27
- [73] S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, and P. Martin. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 79(7) :1695–1709, 2004. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-004-2684-0. URL <http://www.springerlink.com/content/f6wyff2uhlt5dhg2/abstract/>. 12
- [74] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53(4) :1749–1761, January 1996. doi : 10.1103/PhysRevB.53.1749. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.1749>. 12, 13
- [75] Alexander V Bulgakov, Igor Ozerov, and Wladimir Marine. Cluster emission under femtosecond laser ablation of silicon. *arXiv :physics/0311116*, November 2003. doi : 10.1016/j.tsf.2003.11.136. URL <http://arxiv.org/abs/physics/0311116>. Thin Solid Films 453-454 (2004) 557-561. 13, 24
- [76] S. Das, P. M. Badani, P. Sharma, R. K. Vatsa, D. Das, A. Majumder, and A. K. Das. Multiphoton ionization and coulomb explosion of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ clusters : a mass spectrometric and charge density study. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(8) :1028–1036, April 2011. ISSN 0951-4198. doi : 10.1002/rcm.4951. WOS :000289264700004. 13
- [77] R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I. V. Hertel, N. M. Bulgakova, and E. E. B. Campbell. Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation. *Physical Review Letters*, 88(9) :097603, 2002. doi : 10.1103/PhysRevLett.88.097603. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.097603>. 13, 24
- [78] S. Amoruso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, and R. Velotta. Thermal and nonthermal ion emission during high-fluence femtosecond laser ablation of metallic targets. *Applied Physics Letters*, 77(23) :3728–3730, December 2000. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.1329869. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v77/i23/p3728_s1. 13, 24
- [79] Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees, and P. P. Pronko. Multi-diagnostic comparison of femtosecond and nanosecond pulsed laser plasmas. *Journal of applied physics*, 92(5) :2867–2874, September 2002. 13, 24, 27
- [80] Guangqing Du, Feng Chen, Qing Yang, Jinhai Si, and Xun Hou. Ultrafast thermalization characteristics in au film irradiated by temporally shaped femtosecond laser pulses. *Optics Communications*, 284(2) : 640–645, January 2011. ISSN 0030-4018. doi : 10.1016/j.optcom.2010.09.061. WOS :000285951900016. 13, 14, 18, 89, 125
- [81] Danny Perez and Laurent J. Lewis. Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review B*, 67(18) :184102, 2003. doi : 10.1103/PhysRevB.67.184102. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.184102>. 14, 16, 17, 19

- [82] Jin Guo, Tingfeng Wang, Junfeng Shao, Tao Sun, Rui Wang, Anmin Chen, Zhan Hu, Mingxing Jin, and Dajun Ding. Emission enhancement ratio of the metal irradiated by femtosecond double-pulse laser. *Optics Communications*, 285(7) :1895–1899, 2012. ISSN 0030-4018. doi : 10.1016/j.optcom.2011.12.038. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811014210>. 14, 25
- [83] A.M. Chen, Y.F. Jiang, L.Z. Sui, D.J. Ding, H. Liu, and M.X. Jin. Thermal behavior of thin metal films irradiated by shaped femtosecond pulse sequences laser. *Optics Communications*, 284(8) :2192–2197, 2011. ISSN 0030-4018. doi : 10.1016/j.optcom.2010.12.089. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401811000071>. 14, 18, 89
- [84] Tatiana E. Itina, Karine Gouriet, Leonid V. Zhigilei, Sylvie Noël, Jörg Hermann, and Marc Sentis. Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short laser ablation. *Applied Surface Science*, 253(19) :7656–7661, July 2007. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2007.02.034. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433207002371>. 15, 16, 19, 20, 21, 24
- [85] M E Veysman, M B Agranat, N E Andreev, S I Ashitkov, V E Fortov, K V Khishchenko, O F Kostenko, P R Levashov, A V Ovchinnikov, and D S Sitnikov. Femtosecond optical diagnostics and hydrodynamic simulation of ag plasma created by laser irradiation of a solid target. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 41(12) :125704, June 2008. ISSN 0953-4075, 1361-6455. doi : 10.1088/0953-4075/41/12/125704. URL <http://iopscience.iop.org/0953-4075/41/12/125704>. 15, 18
- [86] A.V. Bushman, I.V. Lomonosov, and V.E. Fortov. Models of wide-range equations of state for matter under conditions of high energy density. *Sov. Tech. Rev. B.*, page 1, 1993. 15, 58, 70
- [87] S. I. Anisimov, D. Bäuerle, and B. S. Luk'yanchuk. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials. *Physical Review B*, 48(16) :12076–12081, October 1993. doi : 10.1103/PhysRevB.48.12076. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.12076>. 15
- [88] Antonio Miotello and Roger Kelly. Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences. *Applied Physics Letters*, 67(24) :3535–3537, December 1995. ISSN 00036951. doi : doi: 10.1063/1.114912. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v67/i24/p3535_s1. 16
- [89] A. Miotello and R. Kelly. On the origin of the different velocity peaks of particles sputtered from surfaces by laser pulses or charged-particle beams. *Applied Surface Science*, 138-139 :44–51, 1999. 16
- [90] P. Lorazo, Lewis L. J, and M. Meunier. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation. *Physical Review B*, 73(13) :134108(22), 2006. 16, 17, 19
- [91] James A. Blink and William G. Hoover. Fragmentation of suddenly heated liquids. *Physical Review A*, 32(2) :1027–1035, 1985. doi : 10.1103/PhysRevA.32.1027. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.32.1027>. 16
- [92] Leonid V. Zhigilei and Barbara J. Garrison. Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes. *Journal of Applied Physics*, 88(3) :1281–1298, August 2000. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.373816. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v88/i3/p1281_s1. 16, 19, 20, 21

- [93] D. Perez, L. K. Béland, D. Deryng, Lewis L. J, and M. Meunier. Numerical study of thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses. *Physical Review B*, 77(1) :014108(9), 2008. 17, 89, 125
- [94] D. Grojo, J. Hermann, and A. Perrone. Plasma analyses during femtosecond laser ablation of ti, zn and hf. *Journal of applied physics*, 97(6) :063306(9), 2005. 17, 23, 24, 25, 28, 29, 30, 54, 63, 65, 66, 88, 113
- [95] N. Jegenyes, J. Etchepare, B. Reynier, D. Scuderi, A. Dos-Santos, and Z. Tóth. Time-resolved dynamics analysis of nanoparticles applying dual femtosecond laser pulses. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 91(3) :385–392, 2008. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-008-4463-9. URL <http://www.springerlink.com/content/k637332123551686/abstract/>. 17
- [96] E. Axente, I. N. Mihailescu, J. Hermann, and T. E. Itina. Probing electron-phonon coupling in metals via observations of ablation plumes produced by two delayed short laser pulses. *Applied Physics Letters*, 99(8) :081502–081502–3, August 2011. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.3629774. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v99/i8/p081502_s1. 18
- [97] Yong Gan and J.K. Chen. Thermomechanical wave propagation in gold films induced by ultrashort laser pulses. *Mechanics of Materials*, 42(4) :491 – 501, 2010. ISSN 0167-6636. doi : 10.1016/j.mechmat.2010.01.006. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016766361000013X>. 19
- [98] M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, and P. R. Levashov. Suppression of ablation in femtosecond double-pulse experiments. *Physical Review Letters*, 103(19) :195002, November 2009. doi : 10.1103/PhysRevLett.103.195002. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.195002>. 19
- [99] Mikhail E. Povarnitsyn, Tatiana E. Itina, Pavel R. Levashov, and Konstatntin V. Khishchenko. Simulation of ultrashort double-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, 257(12) :5168–5171, 2011. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2010.11.158. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210016818>. 19
- [100] K. Gouriet, L.V. Zhigilei, and T.E. Itina. Molecular dynamics study of nanoparticle evolution in a background gas under laser ablation conditions. *Applied Surface Science*, 255(10) :5116–5119, March 2009. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2008.07.097. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433208017224>. 19
- [101] K. Gouriet, T. E. Itina, S. Noël, J. Hermann, M. Sentis, and L. Zhigilei. Formation of nanoparticles by short and ultra-short laser pulses. In *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, pages 70050T.1–70050T.8. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. ISBN 978-0-8194-7206-9. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=20817937>. 19
- [102] B. Chimier and V. T. Tikhonchuk. Liquid-vapor phase transition and droplet formation by subpicosecond laser heating. *Physical Review B*, 79(18) :184107, May 2009. doi : 10.1103/PhysRevB.79.184107. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.184107>. 21
- [103] D. Sibold and H. M. Urbassek. Kinetic study of pulsed desorption flows into vacuum. *Physical Review A*, 43(12) :6722–6734, 1991. doi : 10.1103/PhysRevA.43.6722. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.6722>. 23, 60, 94

- [104] A. Miotello and R. Kelly. Laser-induced phase explosion : new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 69(7) :S67–S73, 1999. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s003390051357. URL <http://www.springerlink.com/content/dk18v18hx05vk34t/abstract/>. 23
- [105] J. C. S Kools, T. S Baller, S. T De Zwart, and J. Dieleman. Gas flow dynamics in laser ablation deposition. *Journal of Applied Physics*, 71(9) :4547–4556, May 1992. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.350772. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v71/i9/p4547_s1?isAuthorized=no. 23
- [106] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Gragnaniello, L. Lannotte, M. Vitiello, and X. Wang. Characterization of laser ablation of solid target with near-infrared laser pulses of 100 fs and 1 ps duration. *Applied Surface Science*, 252 :4863–4870, June 2006. 23, 24, 25, 26, 105, 110
- [107] E. G Gamaly, A. V Rode, O. Uteza, V. Kolev, B. Luther-Davies, T. Bauer, J. Koch, F. Korte, and B. N Chichkov. Control over a phase state of the laser plume ablated by femtosecond laser : Spatial pulse shaping. *Journal of applied physics*, 95(5) :2250–2257, 2004. ISSN 0021-8979. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=15528592>. 23
- [108] E. Axente, S. Noël, J. Hermann, M. Sentis, and I.N. Mihailescu. Subpicosecond laser ablation of copper and fused silica : Initiation threshold and plasma expansion. *Applied Surface Science*, 255 (24) :9734–9737, September 2009. ISSN 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2009.04.060. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433209004668>. 24, 28, 29
- [109] D. Moreau, O. Albert, R. Benzerga, C. Boulmer-Leborgne, E. Millon, J. Perrière, and J. Etchepare. Spectroscopic measurement of plume-emission from femtosecond laser ablation. *Science Direct, Thin Solid Films*, 453-454 :340–344, 2004. 24, 28
- [110] S. Amoruso, G. Ausanio, M. Vitiello, and X. Wang. Infrared femtosecond laser ablation of graphite in high vacuum probed by optical emission spectroscopy. *Applied Physics A*, 81 :981–986, 2005. 24, 25, 28, 30, 64, 66, 72, 88
- [111] Olivier Barthélemy, Joëlle Margot, Stéphane Laville, François Vidal, Mohamed Chaker, Boris Le Droff, Tudor W Johnston, and Mohamad Sabsabi. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied spectroscopy*, 59(4) :529–536, April 2005. ISSN 0003-7028. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15901339>. PMID : 15901339. 24
- [112] J. L. Delcroix and A. Bers. *Physique des plasmas*. CNRS Editions, 1994. 24
- [113] Sima Singha, Zhan Hu, and Robert J Gordon. Ablation and plasma emission produced by dual femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, 104(11) :113520–113520–10, December 2008. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.3040082. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v104/i11/p113520_s1. 24, 26, 28, 60, 103
- [114] S. Amoruso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta. Double-peak distribution of electron and ion emission profile during femtosecond laser ablation of metals. *Applied Surface Science*, 186(1–4) :358–363, January 2002. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(01)00679-1. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201006791>. 24, 27

- [115] Ihtesham H Chowdhury, Xianfan Xu, and Andrew M Weiner. Ultrafast double-pulse ablation of fused silica. *Applied Physics Letters*, 86(15) :151110–151110–3, April 2005. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.1901806. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v86/i15/p151110_s1. 25
- [116] V. Piñon and D. Anglos. Optical emission studies of plasma induced by single and double femtosecond laser pulses. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 64(10) :950–960, October 2009. ISSN 05848547. doi : 10.1016/j.sab.2009.07.036. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709002468>. 25
- [117] Sima Singha, Robert J Gordon, and Hu Zhan. Fluorescence enhancement ratio dropdown at low fluences during femtosecond double pulse laser ablation. *Chinese Physics Letters*, 25(7) :2653–2656, July 2008. ISSN 0256-307X, 1741-3540. doi : 10.1088/0256-307X/25/7/088. URL <http://iopscience.iop.org/0256-307X/25/7/088>. 26, 60
- [118] Daria Riabinina, Mohamed Chaker, and Joëlle Margot. Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media. *Nanotechnology*, 23(13) :135603, April 2012. ISSN 0957-4484, 1361-6528. doi : 10.1088/0957-4484/23/13/135603. URL <http://iopscience.iop.org/0957-4484/23/13/135603>. 26, 31
- [119] P. A Vanrompay, M. Nantel, and P. P Pronko. Pulse-contrast effects on energy distributions of c1+ to c4+ ions for high-intensity 100-fs laser-ablation plasmas. *Applied surface science*, 127-29 :1023–1028, 1998. ISSN 0169-4332. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2297828>. 26
- [120] C. Pecker-Wimel. *Introduction à la spectroscopie des plasmas*. Gordon and Breach, 1967. 27
- [121] K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, and A. Hassanein. Gas dynamic effects on formation of carbon dimers in laser-produced plasmas. *Applied Physics Letters*, 99(13) :131506, 2011. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.3645631. URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2011ApPhL..99m1506A>. 28
- [122] Dheerendra Yadav, Varun Gupta, and Raj K. Thareja. Ground state c2 density measurement in carbon plume using laser-induced fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 64(10) :986–992, October 2009. ISSN 05848547. doi : 10.1016/j.sab.2009.07.009. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709002183>. 28
- [123] V. Berardi, S. Amoruso, N. Spinelli, M. Armenante, R. Velotta, F. Fuso, M. Allegrini, and E. Arimondo. Diagnostics of YBa₂Cu₃O_{7-δ} laser plume by time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*, 76(12) :8077–8087, December 1994. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.357856. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v76/i12/p8077_s1?isAuthorized=no. 28
- [124] A. Iembo, F. Fuso, M. Allegrini, E. Arimondo, V. Berardi, N. Spinelli, F. Leccabue, B. E. Watts, G. Franco, and G. Chiorboli. In situ diagnostics of pulsed laser deposition of ferroelectric pb(Ti_{0.48}Zr_{0.52})O₃ on si. *Applied Physics Letters*, 63(9) :1194–1196, August 1993. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.109768. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v63/i9/p1194_s1. 28
- [125] Frédéric Aubriet, Nouari Chaoui, Rachel Chety, Benoît Maunit, Eric Millon, and Jean-François Muller. Laser ablation mass spectrometry : a tool to investigate matter transfer processes during pulsed-laser deposition experiments. *Applied Surface Science*, 186(1–4) :282–287, January 2002. ISSN 0169-4332.

- doi : 10.1016/S0169-4332(01)00645-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201006456>. 28
- [126] L.M. Kukreja, A. Rohlfing, P. Misra, F. Hillenkamp, and K. Dreisewerd. Cluster formation in UV laser ablation plumes of ZnSe and ZnO studied by time-of-flight mass spectrometry. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 78(5) :641–644, 2004. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-003-2272-8. URL <http://www.springerlink.com/content/htg1vf37dnfedwr6/abstract/>. 28
- [127] Zs. Márton, L. Landström, M. Boman, and P. Heszler. A comparative study of size distribution of nanoparticles generated by laser ablation of graphite and tungsten. *Materials Science and Engineering C*, 23 :225–228, 2003. 29
- [128] L. Lavis, J. L Le Garrec, L. Hallo, J. M Jouvard, S. Carles, J. Perez, J. B. A Mitchell, J. Decloux, M. Girault, V. Potin, H. Andrzejewski, M. C Marco de Lucas, and S. Bourgeois. In-situ small-angle x-ray scattering study of nanoparticles in the plasma plume induced by pulsed laser irradiation of metallic targets. *Applied Physics Letters*, 100(16) :164103–164103–3, April 2012. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.4703930. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i16/p164103_s1. 29
- [129] A Siems, S A L Weber, J Boneberg, and A Plech. Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles. *New Journal of Physics*, 13(4) :043018, April 2011. ISSN 1367-2630. doi : 10.1088/1367-2630/13/4/043018. URL <http://iopscience.iop.org/1367-2630/13/4/043018>. 29
- [130] F. R. A Onofri, M. Wozniak, and S. Barbosa. On the optical characterisation of nanoparticle and their aggregates in plasma systems. *Contributions to Plasma Physics*, 51(2-3) :228–236, March 2011. ISSN 0863-1042. doi : 10.1002/ctpp.201000056. WOS :000288610800019. 29, 30
- [131] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH, 1983. 30, 31, 107, 108, 110
- [132] Antaryami Mohanta and Raj K Thareja. Rayleigh scattering from gaseous phase nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation of ZnO. *Journal of Applied Physics*, 106(12) :124909–124909–6, December 2009. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.3273478. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v106/i12/p124909_s1. 30
- [133] Alex A Puretzky, David B Geohegan, Henrik Schittenhelm, Xudong Fan, and Michael A Guillorn. Time-resolved diagnostics of single wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Applied Surface Science*, 197-198 :552–562, September 2002. ISSN 01694332. doi : 10.1016/S0169-4332(02)00334-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202003343>. 31, 32, 106, 126
- [134] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, X. Fan, and S. J. Pennycook. In situ imaging and spectroscopy of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Applied Physics Letters*, 76(2) :182–184, 2000.
- [135] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, and S. J. Pennycook. Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. *Applied Physics A*, 70 :153–160, 2000. 31

- [136] Emmanuel Stratakis, Marios Barberoglou, Costas Fotakis, Guillaume Viau, Cecile Garcia, and Georgy A Shafeev. Generation of al nanoparticles via ablation of bulk al in liquids with short laser pulses. *Optics Express*, 17(15) :12650–12659, July 2009. ISSN 1094-4087. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19654669>. PMID : 19654669. 31
- [137] G. Krishna Podagatlapalli, Syed Hamad, S. Sreedhar, Surya P. Tewari, and S. Venugopal Rao. Fabrication and characterization of aluminum nanostructures and nanoparticles obtained using femtosecond ablation technique. *Chemical Physics Letters*, 530(0) :93–97, March 2012. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/j.cplett.2012.01.081. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261412001637>. 31
- [138] A. F. M. Y. Haider, S. Sengupta, K. M. Abedin, and Aminul I. Talukder. Fabrication of gold nanoparticles in water by laser ablation technique and their characterization. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 105(2) :487–495, November 2011. ISSN 0947-8396. doi : 10.1007/s00339-011-6542-6. WOS :000296877900030. 31
- [139] D C Schinca, L B Scaffardi, F A Videla, G A Torchia, P. Moreno, and L. Roso. Silver–silver oxide core–shell nanoparticles by femtosecond laser ablation : core and shell sizing by extinction spectroscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(21) :215102, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=21/a=215102>. 31, 32
- [140] Yajing Peng, Yinghui Wang, Yanqiang Yang, and Dana Dlott. Simulation of the absorption spectra of nanometallic al particles with core–shell structure : size-dependent interband transitions. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(3) :777–787, 2010. ISSN 1388-0764. doi : 10.1007/s11051-009-9785-9. URL <http://www.springerlink.com/content/h447151667177401/abstract/>. 32
- [141] Bhupesh Kumar and Raj K. Thareja. Synthesis of nanoparticles in laser ablation of aluminum in liquid. *Journal of Applied Physics*, 108(6) :064906–064906–6, September 2010. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.3486517. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v108/i6/p064906_s1. 32
- [142] T. Okada, Y. Nakata, and M. Maeda. Diagnostics of particle dynamics during optically functional thin-film deposition by laser ablation. *RIKEN Review*, 50 :29–33, 2003. 32
- [143] M. Wollenhaupt, A. Assion, and T. Baumert. Hand book of lasers and optics. Springer, 2007. 40
- [144] J. M. Liu. Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7(5) :196–198, 1982. doi : 10.1364/OL.7.000196. URL <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-7-5-196>. 43
- [145] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, 72(8) :085401, 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.72.085401. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.085401>. 50, 97, 98, 128
- [146] F. Bourquard, J.-P. Colombier, M. Guillermin, A.-S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, and F. Garrelie. Temporal pulse shaping effects on aluminium and boron ablation plumes generated by ultrashort pulsed laser ablation and analyzed by time- and space-resolved optical spectroscopy. *Applied Surface Science*, 258(23) :9374–9378, September 2012. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2011.09.075. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211014772>. 54

- [147] A. R. Striganov and N. S. Sventitskii. *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*, volume Striganov, A. R. and Sventitskii, N. S. Plenum Publishing Corporation, 1968. 62, 72, 73
- [148] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, and K. H. Bennemann. Theory for the ultrafast ablation of graphite films. *Physical Review Letters*, 87(1), July 2001. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/PhysRevLett.87.015003. 70, 88, 89, 102, 127
- [149] H. O. Jeschke and M. E. Garcia. Theoretical description of the ultrafast ablation of diamond and graphite : dependence of thresholds on pulse duration. *Applied Surface Science*, 197 :107–113, September 2002. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(02)00312-4. 71, 89
- [150] Martin E. Garcia and Harald O. Jeschke. Theoretical approach to the laser-induced melting of graphite under different pressure conditions. *Applied Surface Science*, 208–209(0) :61–70, March 2003. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/S0169-4332(02)01337-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202013375>. 70, 88
- [151] Yoshiyuki Miyamoto, Hong Zhang, and David Tománek. Photoexfoliation of graphene from graphite : An ab initio study. *Physical Review Letters*, 104(20) :208302, 2010. doi : 10.1103/PhysRevLett.104.208302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.208302>. 70
- [152] M. Reininghaus, D. Wortmann, J. Finger, O. Faley, R. Poprawe, and C. Stampfer. Laser induced non-thermal deposition of ultrathin graphite. *Applied Physics Letters*, 100(15) :151606, April 2012. ISSN 00036951. doi : doi:10.1063/1.3703599. URL http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i15/p151606_s1. 70
- [153] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon. *The identification of molecular Spectra*. Chapman and Hall LTD, 1965. 72, 73
- [154] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer, and A. M. Malvezzi. Femtosecond carrier dynamics in graphite. *Physical Review B*, 42(5) :2842–2851, August 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.2842. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.2842>. 92
- [155] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Electron–phonon interaction and relaxation time in graphite. *Chemical Physics Letters*, 392(4–6) :383–389, July 2004. ISSN 0009-2614. doi : 10.1016/j.cplett.2004.05.097. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404008139>. 92
- [156] R. Hergenröder, M. Miclea, and V. Hommes. Controlling semiconductor nanoparticle size distributions with tailored ultrashort pulses. *Nanotechnology*, 17(16) :4065, August 2006. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/17/16/012. URL <http://iopscience.iop.org/0957-4484/17/16/012>. 105
- [157] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids, Volumes I, II, and III : Subject Index and Contributor Index*. Elsevier Science & Tech, 1985. ISBN 9780125444200. 109
- [158] Shankar Krishnan, Koji J. Yugawa, and Paul C. Nordine. Optical properties of liquid nickel and iron. *Physical Review B*, 55(13) :8201–8206, 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.55.8201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.8201>. 109, 114

Annexe A

Article paru dans *Applied Surface Science*



Temporal pulse shaping effects on aluminium and boron ablation plumes generated by ultrashort pulsed laser ablation and analyzed by time- and space-resolved optical spectroscopy

F. Bourquard, J.-P. Colombier, M. Guillermin, A.-S. Loir, C. Donnet, R. Stoian, F. Garrelie*

Université de Lyon, Laboratoire Hubert Curien (UMR CNRS 5516), Université Jean Monnet, 18 rue du professeur Benoît Lauras, 42000 Saint-Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 22 September 2011

Keywords:

Femtosecond ablation
Plasma
Nanoparticles
Temporal shaping

ABSTRACT

This paper focuses on the effect of temporal shaping of femtosecond laser pulses on laser ablation of aluminium and boron. The influence on plasma composition is deduced from optical emission investigations. Irradiation generated by the temporal tailoring of an incident laser pulse into double pulses or longer pulses is examined and compared to results deduced from hydrodynamic simulations of plasma temperature profiles. Above the ion formation threshold, increasing the delay in the double pulses sequence or increasing the pulse duration leads to an increase of the ion emission of the plasma plume of aluminium or boron. The observed increase with a saturation of ion emission at long delays or long pulse durations result from an interaction between the shaped laser pulse and the expanding matter after the onset of the plasma. Irradiation of boron with long pulses or double pulses reduces the production of nanoparticles, compared to the case of short pulses. Temporal shaping does not significantly affect the nanoparticle temperature, in spite of significant variations in the quantity of the ejected nanoparticles.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last years, ultrafast laser technologies have proved great interest for several applications, including micromachining but also thin films growth by pulsed laser deposition (PLD) [1]. Femtosecond lasers challenge conventional deposition techniques for the elaboration of different materials such as diamond-like carbon [2], oxides [3], nitrides [4] or quasicrystals [5], as it allows new material states and structures. The short duration of interaction compared to the lattice characteristic heating times induces non-equilibrium states [6] and the development of metastable phases. Compared to nanosecond interaction, ultrafast interaction can drive very different thermodynamic paths, in the critical domain, accompanied by high pressure, inducing new mechanisms of nanoparticles formation either by condensation of direct expulsion from the liquid phase. This was observed [7] and described by various simulation approaches [6,8]. Kinetic properties and proportions of the ablation plume species are typically very different than in nanosecond PLD [9]. Among the new possibilities opened by the capability of femtosecond pulses to induce non-equilibrium and extreme states in the irradiated solid, direct nanoparticle ejection is one of the most striking characteristics of ultrashort laser ablation [7,10]. This particular effect of femtosecond laser ablation offers a new

path to elaborate nanostructured thin films by PLD. In this perspective, a promising approach to control laser–matter interaction and the generated ablation plume consists in the modification of the energy deposition rate through the temporal tailoring of laser pulses on ultrafast time scales as this may affect subsequent thermodynamic evolution. Indeed, temporal pulse shaping has been successfully applied to improve thin films deposition [5,11,12] or to optimize plasma excitation, e.g. on aluminium, and modify deposited nanoparticle amount [13]. As simplified counterparts, double pulses may also have great interest by generating and modifying plume characteristics [14] and deposited thin films [15]. Numerical simulations explain those modifications showing that tailoring of the intensity envelope modifies thermodynamic pathways of matter, inducing changes in temperature and density profiles of the expanding material [16,17].

In this paper, we focus on the study of temporal pulse shaping influence on the optical emission of aluminium and boron ablation plume, with particular attention paid both to the emission from atomic species and nanoparticles. Boron is a doping material of interest for PLD, while aluminium was chosen for the relative easiness of simulating its behaviour in regard to laser pulses, providing better understanding of the interaction. By using spatially, temporally and spectrally resolved interrogation technique, we examine the plasma kinetics and the variation of the constituent amount induced by irradiation with temporally shaped pulses, ranging from long pulses up to several ps duration to double pulses with variable pulse separation. A study on aluminium allows first to compare the

* Corresponding author.

E-mail address: florence.garrelie@univ-st-etienne.fr (F. Garrelie).

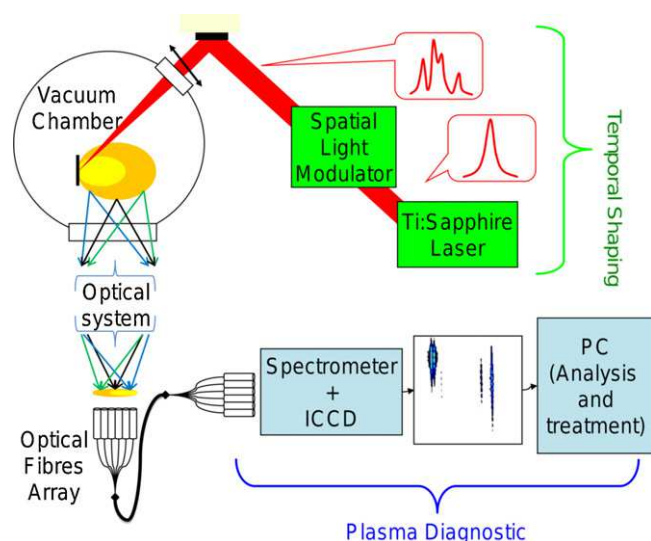


Fig. 1. Schematic description of experimental setup.

experimental results to simulations performed with a 1D hydrodynamic code, for studying plasma excitation. Afterwards, we focus on boron ablation, with a great interest in nanoparticle generation, as this material is used for instance for doping of diamond-like carbon thin films [18]. The influence of temporal shaping on nanoparticle generation is then examined, regarding the nanoparticle amount and temperature.

2. Experimental setup

The experimental setup is depicted in Fig. 1. Femtosecond laser pulses are first produced by a femtosecond oscillator generating 100 fs FWHM Gaussian profile pulses centred at 800 nm. These pulses are spectrally dispersed in a zero dispersion unit and spatially separated frequency components are sent into a Spatial Light Modulator (SLM) [13,19] that performs spectral phase manipulation, and, in turn, temporal design of the laser pulse. Temporally shaped pulses are then amplified to energy of 1 mJ, with minimum duration of 150 fs.

Two main types of temporal pulse shapes have been used in this work: double pulses (DP) and long pulses (LP). Double pulses consist in splitting 150 fs pulse (short pulse SP) into two short pulses with half the original energy per pulse and variable delay between the two pulses (from 1 to 15 ps), using a V-shaped phase mask with variable slopes. Long pulses consist in extending the 150 fs FWHM of the original pulses to longer durations by parabolic spectral phase masks, up to 20 ps, with always keeping the same energy. Intensity temporal distributions of laser pulses are then controlled by background free second-order nonlinear intensity cross correlation between a Fourier-limited reference femtosecond pulse and the shaped pulse.

The laser beam is focused into a vacuum chamber ($\approx 10^{-5}$ Pa) on a pulverization material target. We used 99% pure aluminium and 99.97% pure boron materials. The average fluence is estimated through recurrent measurements of the impact region surface at various energies [20]. All measurements are done with an average fluence of about 5.5 J/cm^2 .

The spectral analysis of the optical emission of the ablation plume is performed through a UV–visible optical analysing system. The image of a $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ square containing the expanding plasma is formed by spherical and cylindrical lenses onto a $2 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ area containing a one-dimensional array of 15 optical fibres. The spatial resolution is obtained along the plasma ejection axis. The 15 spots representing 15 slices of original plasma

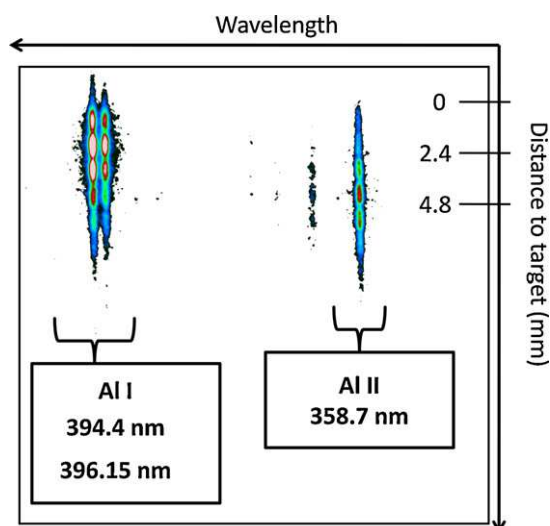


Fig. 2. Map of the spectrally dispersed aluminium plasma produced by a 150 fs laser pulse at a fluence of 5.5 J/cm^2 . The target surface appears on the upper part of the square. The acquisition is recorded between 300 and 350 ns after irradiation.

are injected on the entrance slit of the spectrometer (Chromex 500 IS/SM), equipped with a diffraction grating blazed at 400 nm (300 grooves/mm) and which can resolve up to 16 locations without aberrations. An Ultrafast Intensified Charge-Coupled Device (ICCD Hamamatsu Orca 12 ER) is coupled at the output of the spectrometer, allowing a minimum temporal resolution of 3 ns. Opening and closing of the intensified detection unit is managed through a delay generator (Stanford Research DG535), synchronized with the femtosecond laser pulse ejection, allowing precise delays of acquisition relative to pulse impact on the target.

Simulations of the temperature evolution of the plasma expanding from the irradiated aluminium target have been performed with the 1D laser–matter interaction ESTHER code [21] to predict trajectories in the thermodynamic phase-space when thermal equilibrium between electrons and ions is not fully achieved. This hydrodynamic calculation is based on a fluid approach, based on a Lagrangian formalism and Bushman–Lomonosov–Fortov multi-phase equations of state spanning a large range of densities and temperatures from the cold condensed state to a hot plasma [22]. The varying time delay effects of the double pulses are taken into account by solving the Helmholtz equation to calculate the electromagnetic field in the initial solid target and the nascent plasma. The thermal non-equilibrium between electrons and ions is described within the frame of the two-temperature model, assuming a simplified connection between solid and plasma regimes, in accordance with models that describe behaviour in extreme, asymptotic regimes [23]. The non-equilibrium influence on the optical properties is accounted for by an absorption term depending on the ionization degree and including as well electron–electron collisions (in solid phase only) in addition to non-equilibrium electron–ion collision.

3. Analysis of aluminium plasma plume

The setup described above was first used to examine the global emissivity of aluminium plasma. A time-resolved image of the spectrally dispersed plasma emission collected by optical fibres bundle for spatial resolution is given in Fig. 2. The position of species along the ejection axis is reported at a delay of 300 ns with 50 ns duration of integration after the pulse impact on the surface. Paying attention to the distance of the maximum of spectral line emission, we noticed that ions (represented by the Al II emission line

at 358.7 nm) appear to go away from the target faster than the neutrals (represented by the two Al I emission line at 394.4 nm and 396.15 nm). The velocity calculation shows that the maximum emission of ions corresponds to velocity of about 1.2×10^6 cm/s while neutrals emission maximum evolves at 7.5×10^5 cm/s. When looking at the fastest species, the plasma front (mean speed of ten percent fastest part of plasma emission), ions can reach up to 2.1×10^6 cm/s, and neutrals 1.3×10^6 cm/s. Those speeds are determined on acquisitions at several delays selected from 300 ns to 800 ns. Those times were chosen to either obtain correct speed distribution far from target and enough signal. No variation of neutrals speed distribution is observed over time. This suggests that ions turning to neutrals during plasma expansion do not affect neutrals speed distribution, which is consistent with an adiabatic expansion of the plasma plume [24]. Concerning the spatial separation of ions and neutrals, several aspects should be underlined. The temperature profile is not constant along the expansion direction [13] leading to different ionization states according to the Saha law. Moreover, gas-phase charge interaction and space separation effects [25] via the electrons could play a contribution to this special separation of neutrals and ions.

The effect of temporal shaping of the femtosecond laser pulses was examined above the ion emission threshold and we especially tried to describe the qualitative evolution of the state of ionization of the plasma with respect to different temporal shapes of the laser. Typical aluminium ablation provides spectra with numerous Al I and Al II lines. We choose to focus our study on three Al II lines: 358.7 nm, 466.3 nm and 559.32 nm, and on two Al I lines: 394.4 nm and 396.15 nm. The overall emission of the plasma is spatially integrated to conserve a high sensitivity for the detection unit. Strong variation of the lines intensity can be observed when modifying temporal shape of the laser pulses. To clearly address this evolution, the relative intensity, reported as the ratio of a line intensity obtained with temporal pulse shaping versus the line intensity obtained with the 150 fs duration pulse is reported in Fig. 3, based on spectra acquired in a temporal window positioned from 100 ns to 400 ns after irradiation. Regarding the optical emission of neutrals, a strong decrease of the lines intensity is observed when rising the interaction time, when DP or LP are used. Intensity is indeed divided by a factor of two for the two lines for delays greater than 9 ps with DP and pulse duration bigger than 5 ps with LP. Concerning the intensity evolution of ions lines, a general but not homogeneous increase of line emission is observed with the interaction time. The maximum values of the intensity are reached for the three ions lines with LP where emission seems constant for duration pulses over 6 ps and on the duration range accessible experimentally. With DP, after a monotonic growth, the emission reaches its highest value for a delay of 9 ps between the two femtosecond pulses. These results strongly suggest a plasma reexcitation by the second femtosecond pulse. In femtosecond interaction regime with metals, the plasma is generated after the interaction time, due to the decoupling of ions and electrons in condensed phase, the lattice characteristic heating time being longer than the pulse duration. By extending the delay between the two femtosecond pulses, the plasma is expected to appear and absorb the remaining energy, thus raising the ionization ratio.

To accompany and round off these experimental results, simulations of DP interaction at such laser fluence are presented in Fig. 4. The plasma temperature has been computed for a short pulse of 150 fs duration, and double femtosecond pulses, with delays of, respectively 1.5 ps, 9 ps and 14 ps. The calculation clearly shows that in all cases, the second pulse induces higher plasma temperatures. For delays lower than 2 ps, there is no expansion of ablated matter when receiving the second pulse. Thus the energy brought by the second pulse is still stored in the condensed phase at higher thermal conductivity, which explains the lower temperature and

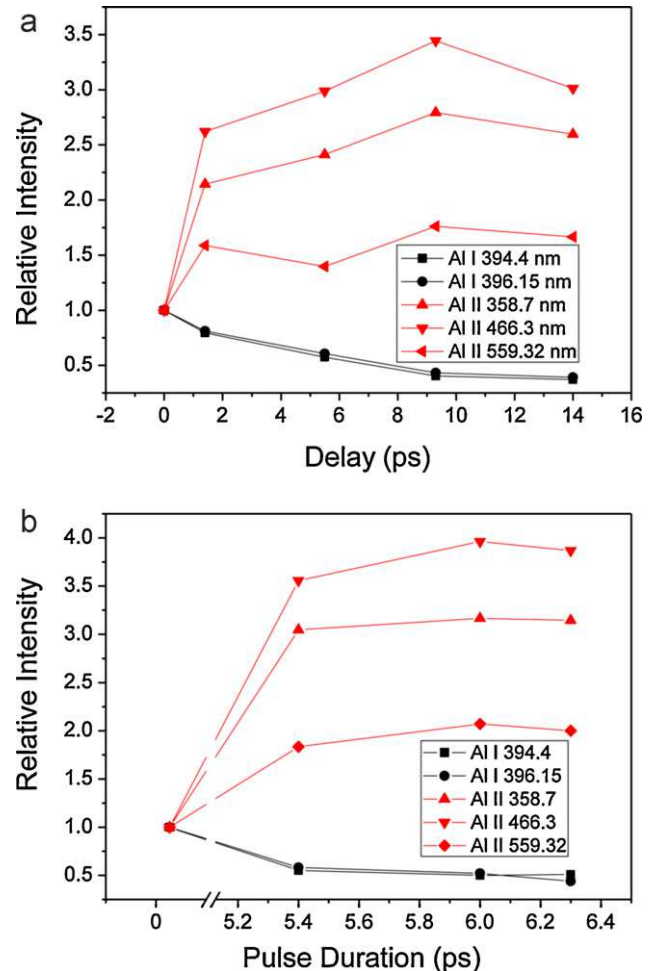


Fig. 3. Intensity variation of the spectral emission of several Al I (neutral Al) and Al II (ions Al^+) emission lines when using: (a) DP and (b) LP. The relative intensity is determined as the ratio of a line intensity obtained using temporal pulse shaping versus the line intensity obtained with SP. The laser fluence is 5.5 J/cm^2 .

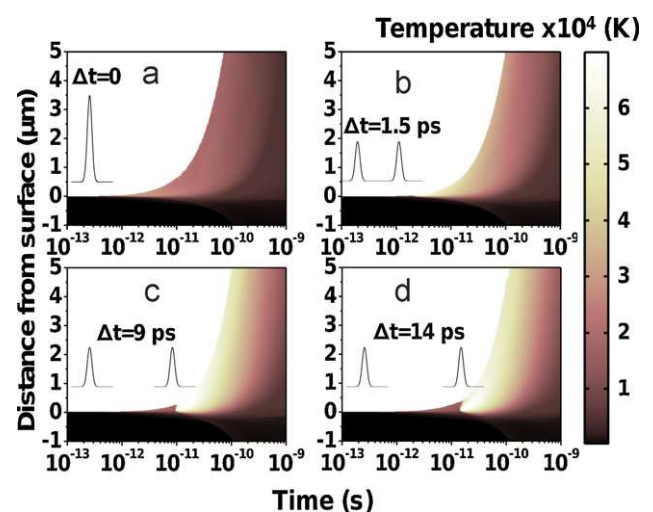


Fig. 4. Simulation by hydrodynamic code (ESTHER) of the transient temperature profiles after DP irradiation of an aluminium target at 5.5 J/cm^2 . The time separation between the two pulses is, respectively (a) 0 ps, (b) 1.5 ps, (c) 9 ps and (d) 14 ps, as reported on the different subfigures.

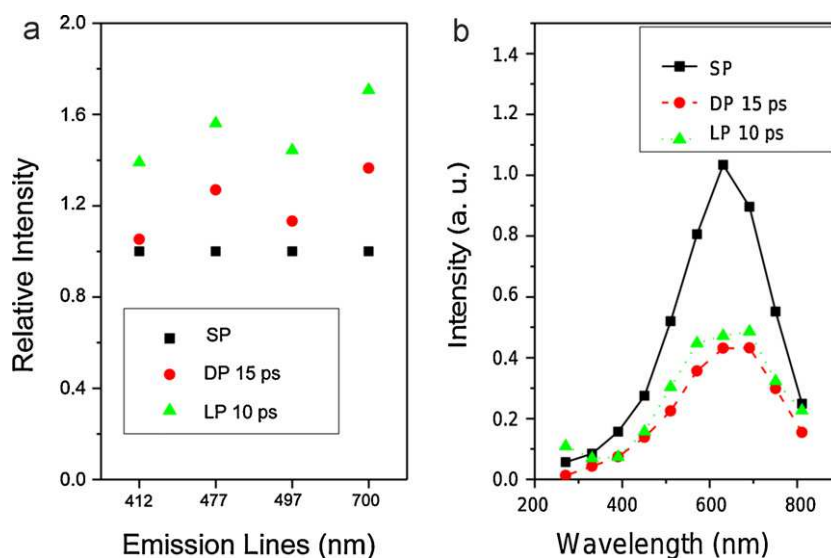


Fig. 5. Influence of temporal pulse shaping on boron ablation plume optical emission. (a) Intensities of several B II emission lines acquired at 100–400 ns after irradiation. Relative intensity is the ratio of a line intensity obtained with temporal pulse shaping versus the line intensity obtained with SP. (b) Nanoparticle blackbody emission acquired between 2 and 22 μ s after irradiation (25 nm binding). The laser fluence is 5.5 J/cm².

excitation reached after the second femtosecond laser pulse compared to longer delays. In these cases, the second femtosecond pulse arrives later than the plasma formation time, as reported in Fig. 4c and d. A coupling of the optical energy of the laser beam with the plasma becomes possible, leading to a rise of temperature and thus producing higher excitation and ionization degrees. Furthermore, at such delays, the balance between plasma expansion and energy confinement within optical absorption length shows that the temperature profile exhibits a weak sensitivity to the time delay in the range of observation. This should explain why, at such delays, we experimentally observe a quite stable emission from ions lines with maximum at 9 ps. This saturation of emission intensity of ions is due to the fact that the energy of the second pulse is absorbed by the expanding phase, as visible on simulations results for 9 and 14 ps, producing a similar number of ions.

4. Temporal shaping effects on boron nanoparticles

Concerning the ablation of boron, the optical emission has been observed at two different delays, in order to see the temporally distinct emission from atomic species and from nanoparticles, due to the different speeds of these plume species [7]. Different temporal shapes have been examined: short pulses (150 fs), double pulses with 15 ps separation, and long pulses of 10 ps duration.

The most intense emission from atomic species takes place for delays from 100 to 400 ns after irradiation. The neutral boron (B I) lines are out of our spectral range (emission wavelength lower than 250 nm). Only the emission from one time ionized boron (B II) can be observed. The evolution of the relative intensity of four ionic lines with respect to the intensity obtained with the short pulse is reported in Fig. 5a. As observed with aluminium, the increase of interaction duration (10 ps duration LP or 15 ps delay DP) augments the ionic emission.

The nanoparticles are observed mainly between 2 and 22 μ s after the laser impact. Their optical emission consists in blackbody radiation, represented in Fig. 5b, for the different temporal pulses shapes. The influence of different temporal pulse shapes on the reduction or enhancement of nanoparticle production is of great importance for films synthesis. The temporal forms used here tend to strongly reduce the quantity of generated nanoparticles, double pulses having the strongest influence. Regarding the

Table 1

Temperature of nanoparticles generated with different temporal pulse shapes determined by a procedure based on a fit of the Planck's Radiation Law. Uncertainty can be roughly estimated to be under 10%. The laser fluence is 5.5 J/cm².

Temporal pulse shape	Temperature (K)
Simple pulse ($\tau = 150$ fs)	3213
Double pulse ($\Delta t = 15$ ps)	3316
Long pulse ($\tau = 10$ ps)	3198

simulation performed with double pulses on aluminium (Fig. 4), part of LP or the second pulse of DP are optically absorbed by plasma for reexcitation. DP irradiation leads to a preferential gas-phase reformation, reducing thermomechanical confinement which favoured liquid–gas mixture ejection observed in the SP case. The enhancement of ionic emission and reduction of nanoparticles are not directly linked since LP produce maximum ionization, whereas DP produce minimum nanoparticles emission.

Complementary information can be deduced from the spectra of nanoparticles as function of the temporal shape of the laser beam, with a possible access to the nanoparticle temperature from blackbody radiation spectra. The rather low precision in the determination of the wavelength of maximum emission which is necessary to estimate the temperature of nanoparticles according to the Wien's displacement law [26] led us to use Planck's law [7]:

$$I(\lambda) \sim \lambda^{-5} \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right)$$

Here I is the intensity, λ the wavelength, h Planck's constant, k_B Boltzmann's constant, and T the temperature. A logarithmic fit allows us to estimate the temperature, as reported in Table 1, for different temporal pulse shapes. There are no meaningful variations of the nanoparticle temperature, even if the quantity of ejected nanoparticles strongly varies.

5. Conclusion

The present study is focused on the effect of temporal shaping on femtosecond laser ablation of aluminium and boron, particularly on the plasma composition deduced from plasma optical emission. Irradiation was performed by shaping a femtosecond short pulse (SP) into double pulses (DP) or longer pulses (LP), in all cases

keeping the energy constant. Hydrodynamic simulations of plasma temperature profiles allow a better understanding of the effect of the temporal shaping on the plasma composition. The main conclusions may be highlighted as follows:

- When ablating aluminium or boron, increasing the delay between the double pulse or increasing the pulse duration systematically leads to an increase of the ion emission from the plasma.
- The observed increase followed by the saturation of ion emission at longer delays or longer pulse durations in the range from 0 to 20 ps may result from an interaction between the shaped laser pulse and the expanding matter beyond the plasma formation time, leading to excitation of ejected species due to plasma coupling rather than target heating.
- Optical emission maps deduced from spatially resolved optical emission spectroscopy of the plasma allows quantifying the kinetics of expansion of selected species induced by the laser irradiation. Ion species expand at a higher speed than neutral species, both species presenting roughly constant velocities during the first μs after irradiation.
- In the case of boron ablation, irradiation with long pulses or double pulses reduces the production of nanoparticles, compared to single short pulses.
- Temporal shaping does not affect significantly the nanoparticle temperature, in spite of significant variations in the quantity of the ejected nanoparticles.

Further experiments will be dedicated to optimize film nanostructure and properties on the basis of such a plasma plume control under femtosecond laser pulsed shaping.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the support of the Region Rhône-Alpes via the CIBLE program.

References

- [1] J. Perrière, E. Millon, E. Fogarassy, *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, Elsevier, 2006.
- [2] F. Garrelie, A.-S. Loir, C. Donnet, F. Rogemont, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological application, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 306–312.
- [3] J. Perrière, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, Comparison between ZnO films grown by femtosecond and nanosecond laser ablation, *J. Appl. Phys.* 91 (2) (2002) 690–696.
- [4] Z. Zhang, P.A. Van Rompay, J.A. Nees, R. Clarke, X. Pan, P.P. Pronko, Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas, *Appl. Surf. Sci.* 154–155 (2000) 165–171.
- [5] R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, D.J. Sordelet, Picosecond and femtosecond pulsed laser ablation and deposition of quasicrystals, *Appl. Surf. Sci.* 210 (3–4) (2003) 307–317.
- [6] P. Lorazo, L.J. Lewis, M. Meunier, Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation, *Phys. Rev. Lett.* 91 (22) (2003) 225502.
- [7] S. Amoruso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum, *Phys. Rev. B* 71 (3) (2005) 033406.
- [8] J.-P. Colombier, P. Combis, R. Stoian, E. Audouard, High shock release of ultrafast laser irradiated metals: scenario for material ejection, *Phys. Rev. B* 75 (10) (2007) 104105.
- [9] F. Claeysens, M.N.R. Ahsfold, E. Sofoulakis, C.G. Ristoscu, D. Anglos, C. Fotakis, Plume emissions accompanying 248 nm laser ablation of graphite in vacuum: effects of pulse duration, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 6162–6172.
- [10] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses, *Phys. Rev. B* 69 (14) (2004) 144119.
- [11] N. Jegenyess, Z. Toth, B. Hopp, J. Klebniczki, Z. Bor, C. Fotakis, Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: the effect of double laser pulses, *Appl. Surf. Sci.* 252 (13) (2006) 4667–4671.
- [12] S. Noël, J. Hermann, Reducing nanoparticles in metal ablation plumes produced by two layered short laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 053120.
- [13] M. Guillermin, J.P. Colombier, S. Valette, E. Audouard, F. Garrelie, R. Stoian, Optical emission and nanoparticle generation in Al plasmas using ultrashort laser pulses temporally optimized by real-time spectroscopic feedback, *Phys. Rev. B* 82 (3) (2010) 035430.
- [14] S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, Plume composition control in double pulse ultrafast laser ablation of metals, *Appl. Phys. Lett.* 95 (25) (2009) 251501.
- [15] C. Ristoscu, C. Ghica, E.L. Papadopolou, G. Socol, D. Gray, B. Mironov, I.N. Mihailescu, C. Fotakis, Modification of AlN thin films morphology and structure by temporally shaping of fs laser pulses used for deposition, *Thin Solid Films* 519 (19) (2011) 6381–6387.
- [16] J.-P. Colombier, P. Combis, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, E. Audouard, R. Stoian, Optimized energy coupling at ultrafast laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes: consequences for material removal from Al samples, *Phys. Rev. B* 74 (22) (2006) 224106.
- [17] A.M. Chen, Y.F. Jiang, L.Z.D.J. Ding, H. Liu, M.C. Jin, Thermal behavior of thin metals films irradiated by shaped femtosecond pulse sequences laser, *Opt. Commun.* 284 (8) (2011) 2192–2197.
- [18] A. Sikora, O. Bourgeois, J.C. Sanchez-Lopez, J.-N. Rouzaud, T.C. Rojas, A.-S. Loir, J.-L. Garden, F. Garrelie, C. Donnet, Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation, *Thin Solid Films* 518 (5) (2009) 1470–1474.
- [19] M. Guillermin, C. Liebig, F. Garrelie, R. Stoian, A.-S. Loir, E. Audouard, Adaptive control of femtosecond laser ablation plasma emission, *Appl. Surf. Sci.* 255 (10) (2009) 5163–5166.
- [20] J.M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt. Lett.* 7 (5) (1982) 196–198.
- [21] J.-P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau, R. Le Harzic, E. Audouard, Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation, *Phys. Rev. B* 71 (16) (2005) 165406.
- [22] A.V. Bushman, I.V. Lomonosov, V.E. Fortov, Models of wide-range equations of state for matter under conditions of high energy density, *Sov. Tech. Rev. B* 5 (1993) 1.
- [23] J.-P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, R. Stoian, Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals: effects of electron–electron contribution to collisional absorption, *Phys. Rev. E* 77 (3) (2008) 036409.
- [24] J.C.S. Kools, T.S. Baller, S.T. De Zwart, J. Dieleman, Gas flow dynamics in laser ablation deposition, *J. Appl. Phys.* 71 (9) (1992) 4547–4556.
- [25] P.A. Van Rompay, M. Nantel, P.P. Pronko, Pulse-contrast effects on energy distributions of C1+ to C4+ ions for high-intensity 100-fs laser-ablation plasmas, *Appl. Surf. Sci.* 127–129 (1998) 1023–1028.
- [26] D. Grojo, J. Hermann, A. Perrone, Plasma analyses during femtosecond ablation of Ti, Zn and Hf, *J. Appl. Phys.* 97 (6) (2005) 063306.

RÉSUMÉ

Ce travail explore le contrôle de la composition et la cinétique du panache d'ablation laser en régime ultrabref par mise en forme temporelle des impulsions laser femtoseconde. L'objectif est l'optimisation du dépôt de couches minces et de nanoparticules.

Le chapitre 1 est une synthèse de la littérature sur le dépôt de couches minces par ablation laser femtoseconde, en particulier de films de Diamond-Like Carbon et de nanoparticules. L'influence de la mise en forme temporelle du laser sur les mécanismes d'ablation est développée, ainsi que le diagnostic du panache d'ablation. Le chapitre 2 présente les dispositifs expérimentaux de mise en forme temporelle et de diagnostic du panache d'ablation par spectroscopie d'émission résolue en temps et espace et spectroscopie d'extinction. Le chapitre 3 rapporte l'impact de l'utilisation d'impulsions doubles et élargies sur les panaches de l'aluminium et du bore. L'augmentation de la composante ionique du plasma d'aluminium est expliquée au travers de simulations hydrodynamiques. Dans le chapitre 4, différentes formes temporelles sont employées pour l'ablation du graphite et le dépôt de couches de Diamond-Like Carbon. Le contrôle de la cinétique du panache est atteint en peuplant plus ou moins ses différentes composantes de vitesse : molécules, atomes et ions. Si la structure du Diamond-Like Carbon déposé n'est pas affectée, une amélioration de la surface des couches est observée. Le chapitre 5 montre l'efficacité et la sensibilité de la spectroscopie d'extinction optique pour la mesure *in situ* de la distribution en taille des nanoparticules métalliques dans le panache d'ablation laser femtoseconde.

Mots-clés : ablation laser ; laser femtoseconde ; mise en forme temporelle d'impulsions ; dépôts de couches minces ; Diamond-like Carbon ; nanoparticules ; spectroscopie d'émission ; spectroscopie d'extinction

SUMMARY

This work explores the control of ultrafast laser ablation plume composition and kinetics by temporal shaping of femtosecond laser pulses. The goal is the optimization of thin films and nanoparticles deposition.

Chapter 1 is a synthesis of the literature on femtosecond laser deposition of thin films. The focus is on Diamond-Like Carbon films and nanoparticles. The impact of laser temporal pulse shaping on the ablation mechanisms is developed. Ablation plume diagnostic methods are detailed. Chapter 2 describes the experimental setup for temporal pulse shaping and plasma diagnostic. The latter is done through space and time-resolved optical emission spectroscopy and extinction spectroscopy. Chapter 3 reports on the impact of doubles pulses and long pulses on aluminium and boron ablation plumes. Ion yield enhancement in aluminium ablation plasma is explained through hydrodynamics simulations. In chapter 4, various temporal pulse shapes are used for graphite ablation and Diamond-Like Carbon thin films deposition. The control of the plume kinetics is reached by selectively populating the various plume speed components: molecules, atoms, ions. Even though the deposited Diamond-Like Carbon structure is unaffected, it has been observed an improvement of the thin films surface. Chapter 5 shows the efficiency and sensitivity of optical extinction spectroscopy for *in situ* measurement of nanoparticles size distribution in femtosecond laser ablation plumes.

Keywords : laser ablation ; femtosecond laser ; temporal pulse shaping ; thin films deposition ; Diamond-like Carbon ; nanoparticles ; emission spectroscopy ; extinction spectroscopy